

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 22.12.89.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.06.91 Bulletin 91/26.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BP CHEMICALS SNC — FR.

⑦② Inventeur(s) : Daire Erick, Bres Philippe, Chabrand
Christine et Bailly Jean-Claude.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Lassalle D. Centre de Recherches Snc
Propriété Industrielle.

⑤④ Catalyseur à base de zirconium supporté sur du chlorure de magnésium, procédé de préparation et utilisation du catalyseur dans la polymérisation des oléfines.

⑤⑦ La présente invention se rapporte à un catalyseur solide pour la (co)polymérisation d'oléfine, constitué de particules sphéroïdiques, ayant un diamètre moyen en masse de 10 à 100 microns et une distribution granulométrique étroite. Le catalyseur comprend (1) un support contenant de 80 à 99,9 % en mole de dichlorure de magnésium et de 0,1 à 20 % en mole d'un composé organique donneur d'électrons, D, exempt d'hydrogène labile, (2) un composé organique de zirconium tétravalent, tel qu'un zirconocène et éventuellement (3) un aluminoxane. Le catalyseur est obtenu en mettant en contact le support constitué de particules sphéroïdiques avec le composé organique de zirconium, et, éventuellement en présence de l'aluminoxane. Le catalyseur peut être utilisé dans la (co-)polymérisation de l'éthylène en suspension dans un hydrocarbure aliphatique ou en phase gazeuse dans un lit fluidisé.



La présente invention se rapporte à un nouveau catalyseur solide à base de zirconium, supporté sur des particules sphéroïdiques de chlorure de magnésium. Elle se rapporte également à un procédé de préparation et à l'utilisation de ce catalyseur dans un 5 procédé de polymérisation ou de copolymérisation des oléfines, notamment de l'éthylène. ..

On sait que l'on peut fabriquer des polyoléfines en présence d'un système catalytique comprenant un catalyseur à base d'un composé organique de zirconium, et un cocatalyseur constitué 10 d'un composé organoaluminique, notamment d'un aluminoxane. Cependant, un tel système catalytique ne se présente pas sous forme de particules solides; il ne peut être utilisé qu'en solution dans un hydrocarbure aromatique et n'est pas adapté à des procédés de polymérisation en suspension dans des hydrocarbures aliphatiques, ou 15 en phase gazeuse.

Il est également connu de fabriquer des polyoléfines grâce à un système catalytique comprenant un catalyseur solide constitué par un composé organique de zirconium déposé sur un support, tel qu'un oxyde réfractaire.

20 Depuis plusieurs années, on a cherché à mettre au point un catalyseur solide de haute activité pour la (co)polymérisation des oléfines et notamment de l'éthylène, contenant un composé organique de zirconium supporté sur un chlorure de magnésium. En particulier, on a recherché un catalyseur solide ayant une teneur relativement 25 élevée en zirconium. On a, par ailleurs, cherché à mettre au point un catalyseur adapté aux procédés de polymérisation des oléfines en suspension dans un hydrocarbure aliphatique ou en phase gazeuse, procédés dans lesquels il est important de pouvoir contrôler à la fois la taille, la distribution granulométrique et la morphologie des 30 particules de catalyseur. Il est également important que ce nouveau catalyseur solide puisse résister aux contraintes de croissance pendant la polymérisation, notamment la phase initiale d'une polymérisation phase gazeuse. Dans le cas d'un catalyseur à base d'un composé organique de zirconium, les contraintes de croissance sont 35 généralement beaucoup plus fortes que celles d'un catalyseur à base

d'un chlorure de titane ou de vanadium. On a aussi cherché à mettre au point un catalyseur susceptible de produire un polymère ou un copolymère de l'éthylène ayant une masse moléculaire moyenne facilement contrôlable, ainsi qu'une répartition des masses moléculaires étroite ou même très étroite, de façon à pouvoir mettre en oeuvre ce polymère ou copolymère dans une transformation par injection et moulage.

Il a été maintenant trouvé qu'il est possible d'obtenir un catalyseur solide de haute activité dans la (co)polymérisation des oléfines, contenant un composé organique de zirconium en quantité relativement élevée, supporté sur un chlorure de magnésium. En particulier, ce catalyseur supporté se présente sous la forme de particules sphéroïdiques qui sont adaptées à la polymérisation en suspension ou en phase gazeuse des oléfines et qui sont capables de supporter les énormes contraintes de croissance pendant la polymérisation.

La présente invention se rapporte donc à un catalyseur solide, adapté à la (co)polymérisation d'une ou plusieurs oléfines, en particulier de l'éthylène en suspension dans un hydrocarbure aliphatique ou en phase gazeuse, et constitué de particules sphéroïdiques ayant un diamètre moyen en masse, D_m , de 10 à 100 microns et une distribution granulométrique étroite, telle que le rapport de D_m au diamètre moyen en nombre, D_n , des particules est inférieur ou égal à 3, ce catalyseur comprenant :

- 25 - un support contenant de 80 à 99,9 % en mole de dichlorure de magnésium et de 0,1 à 20 % en mole d'au moins un composé organique donneur d'électrons, D, exempt d'hydrogène labile,
- un composé organique de zirconium tétravalent dans un rapport atomique Zr/Mg allant de 0,001 à 0,1, et
- 30 - éventuellement un aluminoxane dans un rapport atomique Al/Zr allant de 0 à 500.

Le catalyseur solide est caractérisé par le fait qu'il comporte un support particulier de chlorure de magnésium contenant en quantité relativement importante un composé organique donneur d'électrons, D. Le support comporte de 80 à 99,9 % en mole de dichlorure de magnésium et de 0,1 à 20 % en mole du composé D, et de préférence de 85 à 99,5 % en mole de dichlorure de magnésium et de 0,5 à 15 % en mole du composé D. On peut notamment préférer des catalyseurs ayant un support comportant de 90 à 99 % en mole de dichlorure de magnésium et de 1 à 10 % en mole du composé D.

10 Le support qui est à base essentiellement de dichlorure de magnésium, peut contenir en outre un dérivé chloré d'aluminium tel que le trichlorure d'aluminium, ainsi qu'éventuellement un chlorure de magnésium comportant des liaisons Mg-C. La quantité de dérivé chloré d'aluminium peut être inférieure ou égale à 30 % en mole, de
15 préférence inférieure ou égale à 20 % en mole par rapport au dichlorure de magnésium. La quantité de liaison Mg-C peut être inférieure ou égale à 10 % en mole, de préférence inférieure ou égale à 5 % en mole par rapport au magnésium.

Le composé organique donneur d'électrons, D, est
20 généralement connu comme base de Lewis et doit être exempt d'hydrogène labile. Il ne peut pas être choisi, par exemple, parmi l'eau, les alcools ou les phénols. Il possède un pouvoir complexant vis-à-vis du dichlorure de magnésium. Avantageusement, il est choisi parmi les éthers, les thioéthers, les sulfones, les sulfoxydes, les
25 amides, les amines, les phosphines et les phosphoramides. On préfère les composés donneurs d'électrons à faible pouvoir complexant, tels que les éthers.

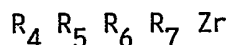
Le composé organique donneur d'électrons, D, est avantageusement distribué d'une façon homogène dans toute la
30 particule de support, ce qui constitue une composition homogène de dichlorure de magnésium et de composé D. Il en résulte que ce support ne peut pas être généralement préparé en mettant simplement en contact des particules de dichlorure de magnésium anhydre avec le

composé D. Il est recommandé pour cette raison que le support soit préparé par précipitation de dichlorure de magnésium en présence du composé D.

Le catalyseur est caractérisé en ce qu'il est constitué de particules sphéroïdiques. On entend généralement par particules sphéroïdiques des particules ayant une forme sensiblement sphérique, dans laquelle le rapport D/d des particules est proche de 1, D et d étant respectivement le plus grand et le plus petit axes des particules. Généralement, le rapport D/d est inférieur ou égal à 1,4, de préférence inférieur ou égal à 1,3. On peut également définir un coefficient de circularité des particules qui est également très proche de 1.

Les particules de catalyseur ont un diamètre moyen en masse de 10 à 100 microns, de préférence de 20 à 70 microns. Elles ont une distribution granulométrique très étroite, telle que le rapport D_m/D_n du diamètre moyen en masse, D_m , au diamètre moyen en nombre, D_n , est inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur ou égal à 2. Plus particulièrement, la distribution granulométrique de ces particules peut être extrêmement étroite, telle que le rapport D_m/D_n est de 1,1 à 1,5 ; on peut généralement noter l'absence pratiquement totale de particules de diamètre supérieur à $1,5 \times D_m$ ou inférieur à $0,6 \times D_m$; la distribution granulométrique peut également être appréciée par le fait que plus de 90 % en poids des particules d'un même lot sont compris dans le domaine $D_m \pm 10 \%$.

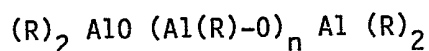
Le nouveau catalyseur solide est également caractérisé par la présence d'un composé organique de zirconium tétravalent, contenant notamment au moins un groupe ligand ayant un électron conjugué. En particulier, le composé organique de zirconium est un métallocène de zirconium, encore appelé zirconocène, pouvant répondre à la formule générale



dans laquelle R_4 représente un radical cycloalkadiényle ou un radical cycloalkadiényle substitué par un radical alcoyle, tel que méthyle ou éthyle, ou par un radical alcoxy, R_5 , R_6 et R_7 étant identiques ou différents représentent un radical cycloalkadiényle, un radical
 5 cycloalkadiényle substitué par un alcoyle, tel que méthyle ou éthyle, ou par un alcoxy, un radical aryle, un radical alcoyle, un radical cycloalcoyle, un radical aralcoyle, un atome d'halogène ou un atome d'hydrogène. Le radical cycloalkadiényle peut être un radical cyclopentadiényle, méthylcyclopentadiényle, éthylcyclopentadiényle,
 10 diméthylcyclopentadiényle; indényle, éthylènebis-indényle ou tétrahydroindényle. Le composé organique de zirconium peut en particulier être choisi parmi le bis (cyclopentadiényl)-dichloro zirconium, le bis (cyclopentadiényl)-méthyl-chloro zirconium et le bis (tétrahydro-4,5,6,7 indényl) éthylène-dichloro-zirconium.

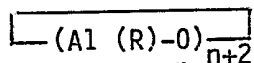
15 Le composé organique de zirconium est présent dans le catalyseur solide dans un rapport atomique Zr/Mg allant de 0,001 à 0,1, et de préférence de 0,005 à 0,05.

Le nouveau catalyseur solide peut éventuellement comporter un aluminoxane qui peut être soit un aluminoxane linéaire
 20 répondant à la formule générale



dans laquelle R représente un radical alcoyle, tel que le radical méthyle ou éthyle, et n est un nombre allant de 2 à 40, de préférence de 10 à 20,

25 soit en aluminoxane cyclique répondant à la formule générale



dans laquelle R et n sont définis comme ci-dessus. L'aluminoxane est de préférence un méthylaluminoxane.

L'aluminoxane peut être présent dans le catalyseur solide dans un rapport atomique Al/Zr allant de 0 à 500, de préférence de 0 à 100.

La présente invention se rapporte également à un procédé 5 de préparation du catalyseur solide, caractérisé en ce que l'on met en contact :

- (1) un support solide (A) contenant de 80 à 99,5 % en mole de dichlorure de magnésium et de 0,5 à 20 % en mole d'au moins un composé organique donneur d'électrons, D, exempt d'hydrogène labile, et se présentant sous forme de particules sphéroïdiques 10 ayant un diamètre moyen en masse, D_m , de 10 à 100 microns et une distribution granulométrique étroite, telle que le rapport de D_m au diamètre moyen en nombre, D_n , des particules est inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur ou égal à 2,
- 15 (2) avec un composé organique de zirconium tétravalent (B), et éventuellement avec un aluminoxane (C),
 - ou bien tout d'abord avec le composé organique de zirconium tétravalent (B), puis avec l'aluminoxane (C),
 - ou bien tout d'abord avec l'aluminoxane (C), puis avec le 20 composé organique de zirconium tétravalent (B).

Le support solide A utilisé pour préparer le catalyseur comporte de 80 à 99,5 % en mole de dichlorure de magnésium et de 0,5 à 20 % en mole du composé D, de préférence de 80 à 95 % en mole de dichlorure de magnésium et de 5 à 20 % en mole du composé D. On peut, 25 en particulier, préférer un support solide A contenant de 80 à 90 % en mole de dichlorure de magnésium et de 10 à 20 % en mole du composé D. Sa surface spécifique (BET) peut être de 20 à 100 m²/g, de préférence de 30 à 60 m²/g. Le support solide (A) est constitué de particules sphéroïdiques dont la forme, la taille et la distribution 30 granulométrique sont identiques à celles des particules de catalyseur décrites précédemment.

Le support peut notamment être préparé en faisant réagir un composé de dialcoylmagnésium avec un composé organique chloré, en présence du composé donneur d'électrons, D, intervenant comme agent 35 complexant et non comme agent réactant dans cette préparation. Pour

cette raison, le composé D ne peut pas être choisi parmi des composés donneur d'électrons susceptibles de réagir avec des organomagnésiens. Comme composé de dialcoylmagnésium, on peut choisir un produit de formule R_1MgR_2 dans laquelle R_1 et R_2 sont des radicaux alcoyle 5 identiques ou différents, comportant de 2 à 12 atomes de carbone. Une des propriétés importantes du composé de dialcoylmagnésium est d'être soluble dans le milieu hydrocarboné où sera effectuée la préparation du support. Comme composé organique chloré, on choisit un chlorure d'alcoyle de formule R_3Cl dans laquelle R_3 est un radical alcoyle 10 secondaire ou, de préférence, tertiaire, comportant de 3 à 12 atomes de carbone. On préfère utiliser comme composé donneur d'électrons, D, un éther de formule R_4OR_5 dans laquelle R_4 et R_5 sont des radicaux alcoyle identiques ou différents comportant de 1 à 12 atomes de carbone.

15 De plus, les divers réactifs mis en jeu pour la préparation du support peuvent être utilisés dans les conditions suivantes :

- le rapport molaire R_3Cl/R_1MgR_2 est de 1,5 à 2,5, de préférence de 1,9 à 2,3,
- 20 - le rapport molaire D/R_1MgR_2 est de 0,1 à 1,2, de préférence de 0,3 à 0,8.

La réaction entre R_1MgR_2 et R_3Cl , en présence du composé donneur d'électrons, D, est une précipitation qui a lieu sous agitation, au sein d'un hydrocarbure liquide. Le spécialiste sait 25 que, dans ce cas, des facteurs physiques, tels que la viscosité du milieu, le mode et la vitesse d'agitation et les conditions de mise en oeuvre des réactifs peuvent, toutes choses égales par ailleurs, jouer un rôle important dans la forme, la structure, la taille et la distribution granulométrique des particules précipitées. Toutefois, 30 pour obtenir un excellent support, caractérisé notamment par la présence d'une quantité importante du composé donneur d'électrons, D, il est recommandé de réaliser la réaction de précipitation à une température relativement basse, allant de 10 à 50°C, de préférence de 15 à 35°C. Par ailleurs, il est recommandé que la réaction de 35 précipitation se déroule extrêmement lentement, pendant une durée

d'au moins 10 heures, de préférence une durée allant de 10 à 24 heures, de façon à permettre une organisation convenable du produit solide formé, en particulier l'insertion d'une quantité importante du composé D et sa dispersion uniforme dans le support.

5 Il est utilisé, pendant la préparation du catalyseur, sous la forme d'une suspension dans un hydrocarbure aliphatique saturé ou de préférence dans un hydrocarbure aromatique, en particulier le toluène. On préfère toutefois le mettre en oeuvre sous la forme d'une poudre sèche, dans une atmosphère anhydre et inerte, 10 par exemple dans une atmosphère d'azote.

Le composé organique de zirconium tétravalent (B) est celui décrit précédemment. Il est mis en oeuvre, pendant la préparation du catalyseur, de préférence sous la forme d'une solution, notamment dans un hydrocarbure aromatique, tel que le 15 toluène. La solution peut être à une concentration allant de 0,1 à 50 millimoles de zirconium par litre.

L'aluminoxane (C) est celui décrit précédemment. Pendant la préparation du catalyseur, il est utilisé de préférence sous la forme d'une solution dans un hydrocarbure, en particulier dans un 20 hydrocarbure aromatique, tel que le toluène. La solution peut être à une concentration allant jusqu'à 10 % en poids d'aluminium.

La mise en contact du support solide (A) avec le composé organique de zirconium (B) peut être réalisée de diverses façons. On peut, par exemple, ajouter le support solide (A) à une solution du 25 composé organique de zirconium (B), ou bien ajouter une solution du composé organique de zirconium (B) au support solide (A).

La mise en contact est, de préférence, réalisée en présence de l'aluminoxane (C). Dans ce cas, on peut ajouter simultanément une solution du composé organique de zirconium (B) et 30 une solution de l'aluminoxane (C) au support solide (A). On préfère ajouter au support solide (A) un mélange préalablement préparé d'une solution du composé organique de zirconium (B) avec une solution de l'aluminoxane (C). On peut également ajouter le support solide (A) au mélange de ces deux solutions.

La mise en contact peut, aussi, être réalisée en ajoutant au support solide (A) successivement une solution du composé organique de zirconium (B), puis une solution de l'aluminoxane (C). On peut aussi ajouter au support solide (A) successivement un mélange 5 de la solution du composé organique de zirconium (B) avec une partie de la solution de l'aluminoxane (C), et le reste de la solution de l'aluminoxane (C). La mise en contact peut également être réalisée en ajoutant au support solide (A) tout d'abord une solution de l'aluminoxane (C), puis une solution du composé organique de 10 zirconium (B). On peut aussi ajouter au support solide (A) tout d'abord un mélange de la solution de l'aluminoxane (C) avec une partie de la solution du composé organique de zirconium (B), et le reste de la solution du composé organique de zirconium (B). On peut réaliser ces additions successives en les enchaînant immédiatement 15 l'une après l'autre, ou bien en les séparant par un temps allant de quelques minutes à quelques heures, de préférence de 10 minutes à 5 heures.

Dans tous les cas, il est préférable que la mise en contact soit réalisée sous agitation, pendant une durée totale allant 20 de 1 minute à 10 heures, de préférence de 10 minutes à 5 heures. Pendant la mise en contact, l'addition d'un produit peut être très rapide, ou au contraire lente et régulière en une durée allant de 5 minutes à 5 heures. La température de la mise en contact peut être de 0°C à la température d'ébullition du solvant hydrocarboné utilisé 25 dans les solutions. De préférence, elle est de 0°C à 110°C. Quand la préparation du catalyseur est réalisée en présence de l'aluminoxane (C) et quand ce dernier est mis en oeuvre séparément du composé organique de zirconium (B), la mise en contact du support solide (A) avec l'aluminoxane (C) peut être réalisée à une température 30 différente de celle de la mise en contact du support solide (A) avec le composé organique de zirconium (B).

Les quantités des produits mis en oeuvre pour préparer le catalyseur solide peuvent être telles que :

- le rapport molaire de la quantité de Zr du composé organique de zirconium (B) à celle de Mg du support solide (A) est de 0,001 à 1, de préférence de 0,005 à 0,5,
- le rapport molaire de la quantité de Al de l'aluminoxane (C) à celle de Zr du composé organique de zirconium (B) est de 0 à 1000 de préférence de 0 à 500.

La préparation du catalyseur peut être réalisée en présence d'un composé donneur d'électrons ajouté pendant la mise en contact des produits, ce composé donneur d'électrons pouvant être identique ou différent du composé (D) présent dans le support solide (A). Il peut être choisi parmi les composés organiques donneurs d'électrons, exempts d'hydrogène labile, et parmi les composés de silicium.

Le catalyseur est obtenu sous forme d'un solide que l'on peut isoler en éliminant le ou les solvants hydrocarbonés utilisés pendant la préparation. On peut par exemple évaporer le ou les solvants, à la pression atmosphérique ou sous une pression inférieure à la pression atmosphérique. On peut aussi laver le catalyseur solide à l'aide d'hydrocarbure liquide, de préférence d'hydrocarbure aliphatique, saturé tel que le n-hexane ou le n-heptane. Le catalyseur se présente sous la forme de particules sphéroïdiques dont la morphologie, la taille, la distribution granulométrique sont sensiblement identiques à celles du support solide (A) utilisé pour préparer le catalyseur. En particulier, le caractère sphéroïdal du catalyseur est défini d'une façon identique à celle du support décrit précédemment. Les particules du catalyseur ont un diamètre moyen en masse, D_m , de 10 à 100 microns, de préférence de 20 à 70 microns. Elles ont une distribution granulométrique étroite, telle que le rapport de D_m au diamètre moyen en nombre, D_n , des particules est inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur ou égal à 2 et plus particulièrement de 1,1 à 1,5.

On a constaté d'une façon surprenante que le catalyseur peut comporter une quantité relativement importante de composé organique de zirconium. On pense que ce résultat surprenant est dû au fait que le support solide de chlorure de magnésium est d'une nature

particulière et qu'il comporte notamment un composé donneur d'électrons (D) exempt d'hydrogène labile et distribué d'une façon homogène dans le support, en une quantité relativement importante. Ce résultat est d'autant plus surprenant que l'on n'attend aucune
5 réaction particulière entre le composé organique de zirconium et le dichlorure de magnésium du support.

Le catalyseur solide peut être utilisé directement dans une (co)polymérisation d'oléfine, en particulier d'éthylène, en présence d'un catalyseur choisi parmi les composés organométalliques
10 d'un métal appartenant au groupe II ou III de la Classification Périodique des éléments. Le cocatalyseur peut être, en particulier, un ou plusieurs composés organoaluminiques, tels qu'un trialkylaluminium, de préférence un aluminosilane répondant à l'une des formules générales précédemment citées. L'aluminosilane, utilisé en
15 tant que cocatalyseur en polymérisation, peut être identique ou différent de celui éventuellement présent dans le catalyseur. L'aluminosilane peut être utilisé en mélange avec un trialkylaluminium, tel que le triméthylaluminium. La quantité de cocatalyseur utilisé en polymérisation est telle que le rapport
20 molaire de la quantité de métal du cocatalyseur à celle de zirconium du catalyseur est comprise entre 1 et 10 000, de préférence entre 10 et 1000.

Le catalyseur solide peut être utilisé tel quel en polymérisation, ou bien sous la forme d'un prépolymère obtenu en
25 mettant en contact le catalyseur solide en présence d'au moins une oléfine, telle que l'éthylène, et, de préférence, en présence d'un cocatalyseur, tel que celui décrit précédemment. Le cocatalyseur utilisé pendant la prépolymérisation peut être identique ou différent de celui utilisé pendant la polymérisation. La quantité de
30 cocatalyseur utilisé en prépolymérisation est telle que le rapport molaire de la quantité de métal du cocatalyseur à celle du zirconium du catalyseur est compris entre 0 et 1000, de préférence compris entre 0 et 500. La prépolymérisation peut être réalisée en suspension

dans un hydrocarbure aliphatique saturé ou en phase gazeuse. La quantité de polymère contenue dans le prépolymère peut être de 0,1 à 1000 g, de préférence de 1 à 500 g par millimole de zirconium.

Le catalyseur est particulièrement adapté à une polymérisation en suspension dans un hydrocarbure aliphatique saturé, ou en phase gazeuse dans un lit fluidisé, sous une pression de 0,1 à 5 MPa, et à une température de 0 à 110°C. Les polymères ou copolymères obtenus se présentent avantageusement sous forme de particules sphéroïdiques dont la morphologie et la distribution granulométrique sont sensiblement identiques à celles du catalyseur. Ils peuvent présenter une teneur résiduelle en zirconium extrêmement faible. Ils ont généralement une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 5×10^5 et supérieure à 2×10^4 . On peut utiliser l'hydrogène, comme agent limiteur de chaîne, en polymérisation, et contrôler ainsi facilement la masse moléculaire moyenne des (co)polymères. Les polymères et copolymères de l'éthylène ont généralement une répartition des masses moléculaires relativement étroite, qui est définie par le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , à la masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , et qui est égale ou inférieure à 4, de préférence égale ou inférieure à 3.

Méthode de détermination des diamètres moyens en masse (D_m) et en nombre (D_n) de particules.

Les diamètres moyens en masse (D_m) et en nombre (D_n) des particules de support ou de catalyseur sont mesurés à partir d'observations microscopiques, au moyen de l'analyseur d'images OPTOMAX (Micro-Measurements Ltd- Grande-Bretagne). Le principe de la mesure consiste à obtenir, à partir de l'étude expérimentale par microscopie optique d'une population de particules, une table d'effectifs où est donné le nombre (n_i) de particules appartenant à chaque classe (i) de diamètres, chaque classe (i) étant caractérisée par un diamètre intermédiaire (d_i) compris entre les limites de ladite classe. Suivant la norme française homologuée NF X 11-630 de juin 1981, D_m et D_n sont fournis par les formules suivantes :

$$\text{diamètre moyen en masse : } D_m = \frac{\sum_i n_i (d_i)^3 d_i}{\sum_i n_i (d_i)^3}$$

$$\text{diamètre moyen en nombre : } D_n = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i}$$

Le rapport D_m/D_n caractérise la distribution granulométrique ; il est parfois appelé "largeur de distribution granulométrique". La mesure par l'analyseur d'images OPTOMAX est réalisée au moyen d'un microscope inversé qui permet l'examen des suspensions de particules de support ou de catalyseur avec un grossissement compris entre 16 et 200 fois. Une caméra de télévision reprend les images données par le microscope inversé et les transmet à un ordinateur qui analyse les images reçues ligne par ligne et point par point sur chaque ligne, en vue de déterminer les dimensions ou diamètres des particules, puis de les classer.

Mesure de la répartition des masses moléculaires.

La répartition des masses moléculaires d'un (co)polymère est calculée suivant le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , à la masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , du (co)polymère, à partir d'une courbe de répartition des masses moléculaires obtenue au moyen d'un chromatographe par perméation sur gel de marque "DU PONT" Type "860" (High Temperature Size Exclusion Chromatograph), muni d'une pompe de marque "DU PONT", Type "870", les conditions opératoires étant les suivantes :

- solvant : trichloro-1,2,4 benzène
- débit solvant : 0,8 ml/minute
- trois colonnes de marque "DU PONT" avec un garnissage "Zorbax", de granulométrie 6 microns et de porosité 6 nm, 100 nm et 400 nm respectivement sont utilisées
- température : 150°C
- concentration : échantillon : 0,15 % en poids
- volume d'injection : 300 ml.

- détection par infra-rouge, à la longueur d'onde de 3,425 microns, au moyen d'une cellule de 1 mm d'épaisseur
- étalonnage à l'aide d'un polyéthylène haute densité vendu par BP CHIMIE S.A. sous l'appellation commerciale "NATENE 6055"^(R) : $M_w = 70\ 000$ et $M_w/M_n = 3,8$.

5

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

a) Préparation d'un support

- 10 Dans un réacteur de 30 litres, en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation tournant à la vitesse de 500 tours par minute et d'une double enveloppe, on introduit au cours d'une première étape sous azote, à la température ambiante, successivement 10,2 litres d'un mélange contenant 10 moles de
- 15 dibutylmagnésium dans du n-hexane, 6,45 litres de n-hexane et enfin 1 litre d'éther diisoamylique. Dans une deuxième étape, où on maintient la vitesse du système d'agitation à 500 tours par minute et la température du réacteur à 25°C, on ajoute au mélange ainsi obtenu 2,4 l de chlorure de tertiobutyle suivant un débit
- 20 constant pendant 12 heures. Au bout de ce temps, on maintient le mélange réactionnel à 25°C pendant 3 heures. Le précipité obtenu est lavé au moyen de 15 litres de n-hexane. Le lavage du précipité est répété 6 fois. Le produit solide obtenu constitue le support de dichlorure de magnésium, contenant 0,12 mole d'éther
- 25 diisoamylique par mole de dichlorure de magnésium et moins de 0,001 mole de liaison Mg-C. A l'examen microscopique, le support se présente sous la forme de particules sphériques, ayant un diamètre moyen en masse de 35 microns et une distribution granulométrique extrêmement étroite, telle que le rapport D_m/D_n
- 30 des particules est égal à 1,4.

La surface spécifique du support est d'environ $45 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). Le support est isolé sous forme d'une poudre sèche, sous atmosphère d'azote, après avoir évaporé le n-hexane sous vide, à 50°C .

5 b) Préparation d'un catalyseur

Dans un réacteur en verre d'une capacité de 1 litre, muni d'un système d'agitation tournant à 350 tours/minutes, et d'un système de chauffage et de refroidissement, on introduit à 25°C sous une atmosphère d'azote une quantité de support préparé
10 précédemment sous forme d'une poudre sèche correspondant à 100 millimoles de Mg. On introduit dans le réacteur sous agitation 100 ml d'une solution de bis(cyclopentadiényl)-dichloro zirconium (Cp_2ZrCl_2) dans le toluène contenant 5 millimoles de Zr. On maintient ensuite le mélange à 25°C , sous agitation, pendant 2
15 heures. Au bout de ce temps, on arrête l'agitation et on lave le catalyseur solide ainsi obtenu quatre fois avec 200 ml de n-hexane à 25°C . On obtient un catalyseur solide prêt à l'emploi, sous forme de particules sphériques, ayant $D_m = 35$ microns et un rapport $D_m/D_n = 1,4$. Il contient les éléments Zr et Mg, ainsi que
20 l'éther diisoamylique dans les proportions suivantes :

- rapport molaire $\text{Zr/Mg} = 0,03$
- rapport molaire éther diisoamylique/Mg = 0,025

c) Polymérisation de l'éthylène en suspension dans le n-hexane

Dans un réacteur en acier inoxydable, d'une capacité de
25 2 litres, muni d'un système d'agitation tournant à 350 tours/minute et d'un système de chauffage et de refroidissement, on introduit sous atmosphère d'azote 750 ml de n-hexane. On chauffe le réacteur à 70°C et on y introduit une quantité de catalyseur préparé précédemment correspondant à 0,1 millimole de
30 zirconium et 15 millimoles en aluminium de méthylaluminosane (MAO) en solution à 30 % en poids dans du toluène, vendu par la société SCHERING (République Fédérale d'Allemagne). On introduit ensuite

dans le réacteur de l'éthylène suivant un débit régulier de 120 g/h pendant 2 heures. Au bout de ce temps, on arrête la polymérisation et on récupère après avoir éliminé le n-hexane une poudre de polyéthylène, constituée de particules sphériques, ayant

5 Dm = 150 microns et un rapport Dm/Dn = 1,5. L'indice de fluidité du polyéthylène, mesuré à 190°C sous un poids de 2,16 kg, est de 0,95 g/10 minutes. Le rapport Mw/Mn du polyéthylène, mesuré par GPC, est de 2,3.

Exemple 2

10 a) Préparation d'un support

Elle est exactement identique à celle de l'exemple 1.

b) Préparation d'un catalyseur

Dans un réacteur en verre d'une capacité de 1 litre, muni d'un système d'agitation tournant à 350 tours/minutes, et

15 d'un système de chauffage et de refroidissement, on introduit à 25°C sous une atmosphère d'azote une quantité de support préparé précédemment, sous forme d'une poudre sèche correspondant à 100 millimoles de Mg. On introduit dans le réacteur sous agitation

20 100 ml d'un mélange contenant 1 millimole de (Cp₂ Zr Cl₂) et 100 millimoles de (MAO) en solution à 30 % en poids dans le toluène. On maintient ensuite le mélange ainsi obtenu à 25°C, sous agitation, pendant 2 heures. Au bout de ce temps, on arrête l'agitation et on lave le catalyseur solide ainsi obtenu quatre

25 fois avec 200 ml de n-hexane à 25°C. On obtient un catalyseur solide prêt à l'emploi, sous forme de particules sphériques, ayant Dm = 35 microns et un rapport Dm/Dn = 1,4. Il contient les éléments Zr, Mg et Al, ainsi que l'éther diisoamylique dans les proportions suivantes :

- rapport molaire Zr/Mg = 0,005
- 30 - rapport molaire Al/Zr = 49
- rapport molaire éther diisoamylique/Mg = 0,02

c) Polymérisation de l'éthylène en suspension dans le n-hexane

On opère exactement comme à l'exemple 1.c., excepté le fait qu'au lieu d'utiliser le catalyseur préparé à l'exemple 1.b., on utilise celui préparé à l'exemple 2.b.

- 5 On obtient une poudre de polyéthylène, constituée de particules sphériques, ayant $D_m = 150$ microns et un rapport $D_m/D_n = 1,5$. L'indice de fluidité du polyéthylène, mesuré à 190°C sous un poids de 2,16 kg, est de 1,5 g/10 minutes. Le rapport M_w/M_n du polyéthylène est de 2,2.

10 Exemple 3

a) Préparation d'un support

On opère exactement comme à l'exemple 1.

b) Préparation d'un catalyseur

- On opère exactement comme à l'exemple 2, excepté le fait qu'au lieu de fixer la température à 25°C , on la fixe à 50°C pendant l'introduction des produits dans le réacteur et pendant les 2 heures où on maintient le mélange sous agitation. Au bout de ce temps, on refroidit le réacteur à 25°C et on lave le catalyseur comme à l'exemple 2. On obtient un catalyseur sous forme de particules sphériques, ayant $D_m = 35$ microns et un rapport $D_m/D_n = 1,4$.

Il contient les éléments Zr, Mg et Al, ainsi que l'éther diisoamylique dans les proportions suivantes :

- rapport molaire $\text{Zr/Mg} = 0,005$
- rapport molaire $\text{Al/Zr} = 21$
- 25 - rapport molaire éther diisoamylique/Mg = 0,026

c) Polymérisation de l'éthylène en suspension dans le n-hexane

On opère exactement comme à l'exemple 1.c., excepté le fait qu'au lieu d'utiliser le catalyseur préparé à l'exemple 1.b., on utilise celui préparé à l'exemple 3.b.

On obtient une poudre de polyéthylène, constituée de particules sphériques, ayant $D_m = 150$ microns et un rapport $D_m/D_n = 1,5$. L'indice de fluidité du polyéthylène, mesuré à 190°C sous un poids de $2,16$ kg est de 1 g/10 minutes. Le rapport M_w/M_n du polyéthylène est de $2,1$.

REVENDECATIONS

1. Catalyseur solide pour la (co)polymérisation d'une ou plusieurs oléfines en suspension dans un hydrocarbure aliphatique ou en phase gazeuse, constitué de particules sphéroïdiques ayant un 5 diamètre moyen en masse, D_m , de 10 à 100 microns et une distribution granulométrique étroite, telle que le rapport de D_m au diamètre moyen en nombre, D_n , des particules est inférieur ou égal à 3, catalyseur comprenant :
 - un support contenant de 80 à 99,9 % en mole de dichlorure de 10 magnésium et de 0,1 à 20 % en mole d'au moins un composé organique donneur d'électrons, D, exempt d'hydrogène labile,
 - un composé organique de zirconium tétravalent,
 - et éventuellement un aluminoxane.
2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce 15 que le composé organique donneur d'électrons, D, est choisi parmi les éthers, les thioéthers, les sulfones, les sulfoxydes, les amides, les amines, les phosphines et les phosphoramides.
3. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique de zirconium tétravalent est un zirconocène.
- 20 4. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique de zirconium tétravalent et éventuellement l'aluminoxane sont présents dans le catalyseur dans des rapports molaires Zr/Mg allant de 0,001 à 0,1, et Al/Zr allant de 0 à 500.
5. Procédé de préparation du catalyseur solide selon la 25 revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en contact :
 - (1) un support solide (A) contenant de 80 à 99,5 % en mole de dichlorure de magnésium et de 0,5 à 20 % en mole d'au moins un composé organique donneur d'électrons, D, exempt d'hydrogène labile, et se présentant sous forme de particules sphéroïdiques

- ayant un diamètre moyen en masse, D_m , de 10 à 100 microns et une distribution granulométrique étroite, telle que le rapport de D_m au diamètre moyen en nombre, D_n , des particules est inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur ou égal à 2,
- 5 (2) avec un composé organique de zirconium tétravalent (B), et éventuellement avec un aluminoxane (C),
- ou bien tout d'abord avec le composé organique de zirconium tétravalent (B), puis avec l'aluminoxane (C),
 - ou bien tout d'abord avec l'aluminoxane (C), puis avec le
- 10 composé organique de zirconium tétravalent (B).
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le support solide (A) est mis en oeuvre sous la forme d'une suspension dans un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, ou sous la forme d'une poudre sèche.
- 15 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé organique de zirconium tétravalent (B) et l'aluminoxane (C) sont mis en oeuvre sous la forme de solutions dans un hydrocarbure aromatique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que
- 20 la mise en contact est réalisée en ajoutant au support solide (A) un mélange des solutions du composé organique de zirconium tétravalent (B) et de l'aluminoxane (C) dans un hydrocarbure aromatique.
9. Utilisation du catalyseur solide selon la revendication 1, dans une (co)polymérisation de l'éthylène en suspension dans un
- 25 hydrocarbure aliphatique saturé ou en phase gazeuse dans un lit fluidisé, en présence d'un cocatalyseur choisi parmi les composés organométalliques d'un métal appartenant au groupe II ou III de la Classification Périodique des éléments.
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce
- 30 que le cocatalyseur est un aluminoxane identique ou différent de celui éventuellement présent dans le catalyseur.

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche**

FR 8917402
FA 436400

[illegible]