



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1997/10/16
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1998/05/07
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/04/08
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/04/21
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 1997/005912
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1998/018834
 (30) Priorité/Priority: 1996/10/25 (BE9600910)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 210/16* (2006.01),
C08F 4/24 (2006.01), *C08L 23/08* (2006.01)
 (72) Inventeur/Inventor:
KOCH, BENOIT, BE
 (73) Propriétaire/Owner:
INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV, BE
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COPOLYMERE D'ETHYLENE ET D'AU MOINS UNE ALPHA-OLEFINE ET PROCEDE POUR SON
OBTENTION
 (54) Title: COPOLYMER OF ETHYLENE AND OF AT LEAST ONE ALPHA-OLEFIN AND METHOD FOR OBTAINING
SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

Copolymère de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine obtenu au moyen d'un solide catalytique à base d'oxyde de chrome déposé sur un support inorganique, ledit copolymère possédant un indice de fluidité HLMI mesuré en g/10 min, une quantité d'alpha-oléfine Q, exprimée en g d'alpha-oléfine par kg de copolymère, une masse volumique standard MVS mesurée en kg/m³, au moins égale à (952,75 + .5,40 x log HLMI - 0,79 x Q), et une distribution de masse moléculaire relativement large, caractérisée par un rapport des viscosités dynamiques μ_0/μ_2 au moins égal à (23,67 - 6,67 x log HLMI).

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 210/16, 4/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/18834 (43) Date de publication internationale: 7 mai 1998 (07.05.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP97/05912 (22) Date de dépôt international: 16 octobre 1997 (16.10.97) (30) Données relatives à la priorité: 9600910 25 octobre 1996 (25.10.96) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 44, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): KOCH, Benoît [BE/BE]; Rue de Lens-Saint-Servais 8, B-4280 Hannut (BE). (74) Mandataires: DESTRYKER, Elise etc.; Solvay Polyolefins Europe-Belgium (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i>	
(54) Title: COPOLYMER OF ETHYLENE AND OF AT LEAST ONE ALPHA-OLEFIN AND METHOD FOR OBTAINING SAME		
(54) Titre: COPOLYMER D'ETHYLENE ET D'AU MOINS UNE ALPHA-OLEFINE ET PROCEDE POUR SON OBTENTION		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a copolymer of ethylene and of at least one alpha-olefin obtained by means of a catalytic solid with chromium oxide base deposited on an inorganic support, said copolymer having an index of fluidity HLMI measured in g/10 min, an amount Q of alpha-olefin, expressed in g of alpha-olefin per kg of copolymer, a standard volume mass MVS measured in kg/m³, at least equal to (952.75 + 5.40 x log HLMI - 0.79 x Q), and a relatively large molar mass distribution, characterised by a dynamic viscosity ratio μ_0/μ_2 at least equal to (23.67 - 6.67 x log HLMI).</p>		
(57) Abrégé		
<p>Copolymère de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine obtenu au moyen d'un solide catalytique à base d'oxyde de chrome déposé sur un support inorganique, ledit copolymère possédant un indice de fluidité HLMI mesuré en g/10 min, une quantité d'alpha-oléfine Q, exprimée en g d'alpha-oléfine par kg de copolymère, une masse volumique standard MVS mesurée en kg/m³, au moins égale à (952,75 + 5,40 x log HLMI - 0,79 x Q), et une distribution de masse moléculaire relativement large, caractérisée par un rapport des viscosités dynamiques μ_0/μ_2 au moins égal à (23,67 - 6,67 x log HLMI).</p>		

Copolymère d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine et
procédé pour son obtention

La présente invention concerne des copolymères de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine présentant une combinaison avantageuse de caractéristiques qui les rend particulièrement adaptés à la mise en oeuvre par extrusion et extrusion-soufflage et plus particulièrement à la fabrication d'objets
5 présentant une bonne résistance à la fissuration sous contrainte. Elle concerne également un procédé pour l'obtention de ces copolymères.

Il est connu que la résistance à la fissuration d'un polyéthylène augmente en y incorporant une alpha-oléfine. Toutefois, la quantité maximale d'alpha-oléfine qui peut être incorporée dans le polyéthylène est limitée parce que son
10 incorporation provoque une diminution de la masse volumique standard du polyéthylène et, dès lors, des propriétés mécaniques telles que la rigidité. Par ailleurs, lorsqu'en présence d'un catalyseur au chrome, une faible quantité d'alpha-oléfine est incorporée dans le polyéthylène, l'incorporation ne se fait pas toujours de manière homogène, en particulier sur les chaînes de masse
15 moléculaire élevée.

Le brevet US 5,236,998 propose de remédier à ce problème en préparant un copolymère d'éthylène comprenant trois fractions de polyéthylène dont seule la fraction de haut poids moléculaire comprend l'alpha-oléfine, au moyen d'un catalyseur Ziegler-Natta dans deux réacteurs disposés en parallèle, dont le
20 premier ne contient que de l'éthylène, à haute température, et dont le second contient un mélange éthylène - alpha-oléfine, à plus faible température, puis la polymérisation est poursuivie dans un troisième réacteur dans lequel les polymères sortis des deux réacteurs sont rassemblés. Un tel procédé est difficile à réaliser industriellement et produit un mélange hétérogène de résines comprenant
25 du chlore résiduaire provenant du catalyseur.

Il est par ailleurs connu que des copolymères comprenant moins de résidus catalytiques et plus particulièrement comprenant très peu de chlore peuvent être obtenu au moyen de catalyseurs à base d'oxyde de chrome déposé sur un support (appelé généralement des catalyseurs au chrome). Il est également connu que des
30 polymères d'éthylène obtenus avec ce type de catalyseurs possèdent une meilleure tenue en fondu que des polymères obtenus au moyen de catalyseurs

- 2 -

Ziegler-Natta. Toutefois, l'utilisation des catalyseurs au chrome classiques dans un procédé de copolymérisation de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine en une seule étape ne permet pas d'incorporer l'alpha-oléfine de manière homogène dans le copolymère et plus particulièrement dans les chaînes de plus haut poids moléculaire. En outre, les copolymères produits au moyen de catalyseurs au chrome classiques ne possèdent pas, pour un indice de fluidité donné, à la fois une masse volumique standard et une teneur en alpha-oléfine élevées. Par ailleurs, les copolymères produits au moyen de catalyseurs au chrome classiques dans des procédés de polymérisation en une seule étape ont une distribution des masses moléculaires relativement étroite et un rapport des viscosités dynamiques μ_0 / μ_2 qui ne sont modulables que dans des limites étroites.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients précités en fournissant des copolymères d'éthylène obtenus au moyen d'un solide catalytique à base d'oxyde de chrome, qui présentent, pour un indice de fluidité donné, un meilleur compromis entre la masse volumique standard et la teneur en alpha-oléfine et qui présentent également une distribution des masses moléculaires relativement large.

L'invention concerne dès lors un copolymère de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine obtenu au moyen d'un solide catalytique à base d'oxyde de chrome, ledit copolymère possédant un indice de fluidité HLMI exprimé en g/10 min, une quantité d'alpha-oléfine Q exprimée en g d'alpha-oléfine par kg de copolymère, une masse volumique standard MVS exprimée en kg/m^3 et des viscosités dynamiques μ_0 et μ_2 mesurées à 190 °C, respectivement à des gradients de vitesse de 1 et 100 s^{-1} , répondant aux relations

$$\text{MVS} \geq (952,75 + 5,40 \times \log \text{HLMI} - 0,79 \times Q), \text{ et}$$
$$\mu_0 / \mu_2 \geq (23,67 - 6,67 \times \log \text{HLMI}).$$

Aux fins de la présente invention, on entend désigner par copolymères de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine, les copolymères comprenant des unités monomériques dérivées de l'éthylène et des unités monomériques dérivées d'une ou plusieurs alpha-oléfines et comprenant au moins 90 %, en particulier au moins 95 %, en poids d'unités monomériques dérivés de l'éthylène. Les copolymères selon l'invention comprennent de préférence au moins 97 % en poids d'unités monomériques dérivés de l'éthylène. Particulièrement préférés sont les copolymères constitués essentiellement d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et d'unités monomériques dérivées d'une ou plusieurs alpha-oléfines.

Les alpha-oléfines sont généralement choisies parmi celles contenant de 3 à 12 atomes de carbone, plus particulièrement parmi celles contenant de 3 à 8 atomes de carbone. De bons résultats ont été obtenus avec le 1-butène et/ou le 1-hexène. Tout particulièrement préférés sont les copolymères de l'éthylène et du 1-hexène.

Aux fins de la présente invention, la teneur en alpha-oléfine Q est exprimée en g d'alpha-oléfine par kg de copolymère. Elle est mesurée par RMN ^{13}C selon la méthode décrite dans J.C.RANDALL, JMS-REV.MACROMOL.CHEM.PHYS., C29(2&3), p. 201-317 (1989), c'est-à-dire que la teneur en unités dérivées de l'alpha-oléfine est calculée à partir des mesures des intégrales des raies caractéristiques de l'alpha-oléfine par rapport à l'intégrale de la raie caractéristique des unités dérivées de l'éthylène (30 ppm).

La teneur en alpha-oléfine dans le copolymère selon l'invention est généralement d'au moins 1 g par kg de polymère, en particulier d'au moins 4 g/kg, les valeurs d'au moins 6 g/kg étant favorables. La teneur en alpha-oléfine est habituellement d'au plus 100 g/kg, de préférence d'au plus 50 g/kg de polymère. Particulièrement préférée est une teneur en alpha-oléfine qui ne dépasse pas 30 g/kg.

Une des caractéristiques essentielles du copolymère selon l'invention réside donc en ce qu'il présente, pour un indice de fluidité HLMI donné et une teneur en alpha-oléfine Q donnée, une MVS plus élevée que les copolymères de l'éthylène connus. Dans le cadre de la présente invention, la masse volumique standard MVS est mesurée selon la norme ASTM D 792. La mesure de la MVS est effectuée sur un échantillon préparé selon la norme ASTM D 1928 Procédure C. La MVS du copolymère selon l'invention est de préférence au moins égale à $(952,75 + 5,40 \times \log \text{HLMI} - 0,70 \times Q)$. Particulièrement préférés sont des copolymères présentant une MVS au moins égale à $(952,75 + 5,40 \times \log \text{HLMI} - 0,63 \times Q)$.

Les copolymères selon l'invention présentent habituellement une MVS supérieure à 935 kg/m^3 . Des copolymères ayant donnés de bons résultats sont ceux dont la MVS est au moins égale à 940 kg/m^3 , plus particulièrement ceux dont la MVS est au moins égale à 945 kg/m^3 . Le plus souvent la MVS des copolymères selon l'invention ne dépasse pas 965 kg/m^3 , de préférence elle ne dépasse pas 962 kg/m^3 . Particulièrement préférés sont les copolymères dont la MVS ne dépasse pas 959 kg/m^3 .

- 4 -

Les copolymères selon l'invention présentent généralement un indice de fluidité HLMI, mesuré à 190 °C sous une charge de 21,6 kg selon la norme ASTM D 1238 Condition F (1986), qui ne dépasse pas 100 g/10 min, le plus souvent pas 50 g/10 min. Le HLMI est généralement d'au moins 0,1 g/10 min,
5 en particulier d'au moins 0,5 g/10 min.

Une autre caractéristique essentielle des copolymères selon l'invention est leur distribution des masses moléculaires relativement large, caractérisée par un rapport entre les viscosités dynamiques μ_0 et μ_2 mesurées à 190 °C, respectivement à des gradients de vitesse de 1 et 100 s⁻¹, μ_0 / μ_2 supérieur ou égal à
10 (23,67 - 6,67 x log HLMI). Dans le cadre de la présente invention, la viscosité dynamique μ_2 est déterminée par extrusion du polymère à 190 °C, au travers d'une filière d'une longueur de 15 mm et d'un diamètre de 1 mm, à une vitesse constante correspondant à un gradient de vitesse de 100 s⁻¹, et en mesurant la force transmise par le piston pendant sa descente. La viscosité dynamique μ_2 est
15 alors calculée par la relation $\mu_2 = 233 \times F_p$, dans laquelle F_p représente la force moyenne exercée par le piston pendant la durée de mesure de 30 secondes exprimée en daN. Le cylindre et le piston du rhéomètre utilisé pour cette mesure répondent aux critères de celui utilisé pour la mesure de l'indice de fluidité selon la norme ASTM D 1238 (1986). Dans le cadre de la présente invention, la
20 viscosité dynamique μ_0 est déterminée par l'extrapolation, à un gradient de vitesse de 1 s⁻¹, des mesures des viscosités dynamiques effectuées à des gradients de vitesses de 7 à 3000 s⁻¹ selon la méthode décrite ci-dessus pour μ_2 .

Les copolymères selon l'invention présentent généralement un rapport μ_0 / μ_2 au moins égal à 10, plus particulièrement au moins égal à 12. Le rapport
25 μ_0 / μ_2 ne dépasse habituellement pas 50.

Par ailleurs, les copolymères d'éthylène selon l'invention ont un taux de gonflement, T_G , qui est le plus souvent d'au moins 1,3 et de préférence d'au moins 1,45. Particulièrement préférés sont les copolymères qui présentent un T_G d'au moins 1,55. Dans le cadre de la présente invention, le taux de gonflement
30 est déterminé par extrusion du polymère à 190 °C et à un gradient de vitesse de 100 s⁻¹, au travers d'une filière d'une longueur de 15 mm et d'un diamètre de 1 mm, à une vitesse constante et en mesurant le déplacement du piston nécessaire pour extruder un jonc de 70 mm. Le taux de gonflement est alors calculé par la relation $T_G = 0,5707 \sqrt{e}$, dans laquelle e représente le déplacement du piston
35 exprimé en mm. Le cylindre et le piston du rhéomètre utilisé pour cette mesure

répondent aux critères de celui utilisé pour la mesure de l'indice de fluidité selon la norme ASTM D 1238 (1986).

Les copolymères selon l'invention se caractérisent généralement par une incorporation homogène de l'alpha-oléfine dans les chaînes de masse moléculaire différente. L'homogénéité de l'incorporation de l'alpha-oléfine peut être caractérisée par le fractionnement du copolymère et par la détermination de la teneur en alpha-oléfine pour chaque fraction de masse moléculaire différente. Le graphique à la figure 1 reprend, en ordonnée, la teneur en alpha-oléfine pour, en abscisse, des fractions de masses moléculaires différentes présentes dans un copolymère selon l'invention. Les copolymères selon l'invention comprennent généralement des fractions de masses moléculaires variant de 5000 à 500000 comprenant chacune une teneur en alpha-oléfine, exprimée en g/kg, de $0,75 \times Q$ à $1,25 \times Q$, Q étant la teneur en alpha-oléfine du copolymère.

Les copolymères selon l'invention se caractérisent habituellement par une incorporation importante de l'alpha-oléfine dans les chaînes de masse moléculaire élevée. Les copolymères selon l'invention comprennent généralement des fractions de masses moléculaires variant de 100000 à 500000 comprenant chacune une teneur en alpha-oléfine supérieure à $0,8 \times Q$, plus particulièrement supérieure à $0,9 \times Q$.

Les copolymères selon la présente invention comprennent généralement moins de 10 ppm de chlore. Le plus souvent, ils comprennent moins de 5 ppm de chlore.

La présente invention concerne également un procédé convenant particulièrement bien à la préparation des copolymères d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine décrits ci-devant. Ce procédé consiste à polymériser, en une seule étape, l'éthylène et au moins une alpha-oléfine telle que définie ci-devant en présence d'un solide catalytique à base d'oxyde de chrome déposé sur un support homogène et amorphe, contenant au moins deux constituants choisis parmi la silice (X), l'alumine (Y) et le phosphate d'aluminium (Z) et d'un cocatalyseur choisis parmi les composés organoboriques.

Le solide catalytique à base d'oxyde de chrome déposé sur un support homogène et amorphe, contenant au moins deux constituants choisis parmi la silice (X), l'alumine (Y) et le phosphate d'aluminium (Z) est connu et a été décrit dans les demandes de brevet WO 94/26790, WO 94/26791 et EP-A-0 712 868 .

Il est généralement obtenu par _____

imprégnation ou par mélange du support avec un composé du chrome, suivi d'une activation à une température de 400 à 1000 °C en atmosphère oxydante de façon à transformer une partie au moins du chrome en chrome hexavalent.

La quantité de chrome présente dans le solide catalytique est généralement de 0,05 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,25 à 2 % en poids par rapport au poids total du solide catalytique.

Le support présente avantageusement une surface spécifique (SS), mesurée selon la méthode volumétrique BET (norme britannique BS 4359/1 - 1984), d'au moins 100 m²/g, en particulier d'au moins 180 m²/g, les valeurs d'au moins 220 m²/g étant les plus favorables. La SS est le plus souvent d'au plus 800 m²/g, plus précisément d'au plus 700 m²/g, les valeurs d'au plus 650 m²/g étant les plus courantes.

Le support présente en général une température de cristallisation d'au moins 700 °C, telle que par exemple d'au moins 1000 °C. La température de cristallisation du support est déterminée en soumettant un échantillon du support à un traitement thermique à différentes températures et en examinant, après chaque traitement thermique, l'échantillon par diffraction des rayons X.

En outre, le volume poreux du support (VP) est habituellement d'au moins 1,5 cm³/g, les valeurs d'au moins 1,7 m³/g étant recommandées. Le VP est généralement d'au plus 5 cm³/g, en particulier d'au plus 4,5 cm³/g, les valeurs d'au plus 4 cm³/g étant courantes. Le volume poreux (VP) est la somme du volume poreux constitué par les pores de rayon inférieur ou égal à 75 Å, mesuré par la méthode de pénétration à l'azote (BET) (norme britannique BS 4359/1 - 1984), et du volume poreux mesuré par la méthode de pénétration au mercure au moyen du porosimètre de type PORO 2000 commercialisé par CARLO ERBA CO (norme belge NBN B 05-202 - 1976).

Les supports utilisés présentent habituellement une SS et un VP, exprimés respectivement en m²/g en cm³/g, tels que $SS < (VP \times 564 - 358)$. Des supports préférés présentent une SS et un VP tels que $SS < (VP \times 682 - 542)$. Particulièrement préférés sont des supports qui présentent une SS et un VP tels que $SS \leq (VP \times 682 - 573)$.

Le support tel que décrit ci-dessus peut avantageusement être obtenu selon le procédé décrit dans les demandes de brevet WO 94/26790 et EP-A-0 712 868, qui consiste à mélanger, dans une première étape, un alcool, de l'eau, un alcoolate de silicium et un acide dans des quantités telles que le rapport molaire

* (marque de commerce)

eau/silicium soit de 2 à 50, à ajouter au milieu d'hydrolyse ainsi obtenu, dans une deuxième étape, une solution acide d'un composé d'aluminium et/ou une solution d'une source d'ions phosphates, et, dans une troisième étape, un agent de précipitation pour obtenir un précipité qui est lavé, dans une quatrième étape, à l'eau puis avec un liquide organique, et séché, dans une cinquième étape, par distillation jusqu'à l'obtention d'une poudre qui est calcinée. Un autre procédé de préparation du support homogène et amorphe consiste à mélanger, dans une première étape, une source de silice choisie parmi les sols aqueux alcalins de silice et les solutions aqueuses alcalines de silicate inorganique à une source d'ions phosphates de pH inférieur à 5, le pH du milieu étant maintenu inférieur à 5 pendant toute la durée de la première étape, à ajouter, dans une deuxième étape, un composé d'aluminium au milieu issu de la première étape, et à former, dans une troisième étape, un précipité par ajout au milieu de la deuxième étape d'un agent de précipitation, le pH du milieu de précipitation étant maintenu supérieur ou égal à 5 pendant toute la durée de la troisième étape, et à sécher le précipité jusqu'à l'obtention d'une poudre, puis à calciner la poudre.

Le solide catalytique ayant donné de bons résultats dans le procédé selon l'invention comprend de 0,05 à 10 % en poids de chrome et le support contient la silice (X), l'alumine (Y) et le phosphate d'aluminium (Z) en un pourcentage molaire (X):(Y):(Z) de (10 à 95):(1 à 80):(1 à 85), et plus particulièrement en un pourcentage molaire (X):(Y):(Z) de (20 à 80):(0,5 à 60):(5 à 60).

Le procédé de polymérisation selon l'invention est effectuée en présence d'un cocatalyseur choisi parmi les composés organoboriques. Des composés organoboriques qui conviennent particulièrement bien sont les trialkylbores et plus particulièrement ceux dont les chaînes alkyles comprennent de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Le triéthylbore donne de bons résultats.

La quantité de cocatalyseur mise en oeuvre est en général de 0,02 à 50 mmoles par litre de solvant, de diluant ou de volume de réacteur.

Les quantités de solide catalytique et de cocatalyseur mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont le plus souvent telles que le rapport molaire entre le composé organoborique et le chrome présent dans le solide catalytique est d'au moins 0,1 et plus particulièrement d'au moins 0,8. Ce rapport est en outre favorablement d'au plus 20 et plus particulièrement d'au plus 10.

Le procédé de polymérisation selon l'invention peut être effectué selon tout procédé en une étape connu. Il est de préférence effectué en suspension dans un

diluant hydrocarboné, aromatique, cycloaliphatique ou aliphatique à une température telle qu'au moins 80 % en poids du copolymère formé est insoluble dans ce diluant. Le diluant utilisé est de préférence un alcane linéaire, tel que le n-butane, le n-hexane ou le n-heptane, ou un alcane branché, tel que l'isobutane, l'isopentane ou le 2,2-diméthylpropane. Le diluant est de préférence l'isobutane.

La température de polymérisation est généralement au moins 55 °C, de préférence au moins 65 °C. La température de polymérisation ne dépasse généralement pas 150 °C, de préférence pas 110 °C.

La pression d'éthylène dans le réacteur de polymérisation est généralement choisie entre la pression atmosphérique et 5 MPa. La pression d'éthylène est de préférence au moins égale à 0,3 MPa, plus particulièrement au moins égale à 0,4 MPa. La pression d'éthylène ne dépasse le plus souvent pas 2 MPa, plus particulièrement pas 1,5 MPa. Dans le cas particulier où la polymérisation est réalisée en suspension dans un diluant, la pression de l'éthylène est généralement réglée de façon à ce que la concentration de l'éthylène dans ce diluant est d'au moins 1 % molaire, de préférence d'au moins 3 % molaire. La pression de l'éthylène est généralement réglée de façon à ce que la concentration de l'éthylène dans le diluant ne dépasse pas 20 % molaire, de préférence pas 10 % molaire.

La quantité d'alpha-oléfine mise en oeuvre dans le procédé de polymérisation selon l'invention dépend de la quantité d'alpha-oléfine désirée dans le copolymère. Il a été observé que dans le procédé de polymérisation selon l'invention, même sans ajout d'alpha-oléfines dans le milieu de polymérisation, des copolymères de l'éthylène contenant une faible quantité d'unités dérivés d'alpha-oléfines ont été retrouvés. Cet effet pourrait être expliqué par la production in situ de faibles quantités d'alpha-oléfines contenant au moins 4 atomes de carbone, qui seraient incorporés dans la chaîne de polymérisation en croissance. Le procédé selon l'invention peut dès lors être effectué sans ajout d'alpha-oléfines au réacteur de polymérisation. Toutefois, et plus particulièrement dans le cas où des copolymères plus riches en alpha-oléfines sont désirés, des alpha-oléfines telles que définies ci-devant sont ajoutées au réacteur de polymérisation. Dans ce cas, la quantité d'alpha-oléfines mise en oeuvre est généralement réglée de façon à ce que le rapport molaire alpha-oléfine/éthylène est d'au moins 0,005. De manière préférée, la quantité d'alpha-oléfine est réglée de façon à ce que ce rapport est d'au moins 0,01, plus particulièrement d'au moins 0,03. La quantité d'alpha-oléfine est habituellement réglée de façon à ce

que le rapport molaire alpha-oléfine/éthylène ne dépasse pas 0,8. De manière préférée, ce rapport ne dépasse pas 0,5, plus particulièrement pas 0,4.

Le procédé de polymérisation selon l'invention peut être effectué en présence d'un agent de transfert tel que par exemple de l'hydrogène.

5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une activité catalytique élevée, il permet en outre d'obtenir des copolymères ayant une faible teneur en oligomères.

Le procédé selon l'invention a l'avantage de présenter une période d'induction très faible, voire nulle.

10 Les copolymères selon l'invention conviennent bien pour le façonnage en fondu d'articles très divers. A cet effet, les copolymères sont généralement mélangés avec les additifs de mise en oeuvre usuels des polyoléfines, tels que des stabilisants (des agents antioxydants et/ou anti-UV), des agents antistatiques et des agents de mise en oeuvre ("processing aid") ainsi que des pigments.

15 L'invention concerne dès lors également une composition comprenant un copolymère selon l'invention et au moins un des additifs décrits ci-dessus. La teneur en additifs de la composition est en général inférieure à 10 et le plus souvent inférieure à 5 parties pour 100 parties en poids de copolymère.

20 Particulièrement préférées sont les compositions comprenant au moins 95 %, de préférence au moins 99 %, en poids d'un copolymère

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

La signification des symboles utilisés dans ces exemples et les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesures de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

25 α = activité catalytique exprimée en g de copolymère obtenu par heure et par g de catalyseur mis en oeuvre et divisé par la concentration de l'éthylène dans l'isobutane.

FO = teneur en oligomères du polymère, exprimée en g d'oligomères par kg de copolymère et mesurée par extraction à l'hexane à sa
30 température d'ébullition.

Q = teneur en hexène du copolymère, mesurée comme décrit ci-dessus, la teneur en unités dérivées du 1-hexène étant calculée à partir des mesures des intégrales des raies caractéristiques des unités dérivées du 1-hexène (23,4, 34,9 et 38,1 ppm) par rapport à l'intégrale de la
35 raie caractéristique des unités dérivées de l'éthylène (30 ppm).

ESCR-A = la résistance à la fissuration lente est mesurée selon la norme

- 10 -

ASTM D 1693 et exprimée en heure.

Les autres propriétés HLMI, MVS, μ_0 / μ_2 et T_G ont été explicitées dans la description.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

5 Dans cet exemple, un solide catalytique comprenant 0,7 % en poids de chrome sur un support comprenant 50,4 % molaire de SiO_2 , 1,8 % molaire de Al_2O_3 et 47,8 % molaire de AlPO_4 et présentant une surface spécifique de 293 m^2/g et un volume poreux de 3,17 cm^3/g a été mis en oeuvre. L'obtention d'un tel support a été décrite dans les exemples 1, 4 et 5 de la demande de brevet
10 EP-A-0 712 868. Le solide catalytique a été préparé en mélangeant le support avec de l'acétylacétonate de chrome, puis en traitant le mélange dans un lit fluidisé à 150 °C pendant 2 heures sous balayage d'air et en le calcinant ensuite dans le lit fluidisé à 595 °C pendant 10 h sous air sec.

La polymérisation a été effectuée dans de l'isobutane en présence de ce
15 solide catalytique et une quantité de triéthylbore (TEB) de façon à obtenir le rapport molaire TEB/Cr renseigné dans le tableau I. La température a été élevée et de l'éthylène a été introduit dans le réacteur de façon à obtenir une concentration dans l'isobutane renseignée dans le tableau I. Une quantité de 1-hexène a été introduite de façon à obtenir un rapport molaire 1-hexène/éthylène renseigné
20 dans le tableau I. Ce rapport molaire éthylène/hexène a été maintenu constant au cours de toute la durée de polymérisation. Après la polymérisation, le copolymère a été récupéré.

Les conditions de polymérisation, les résultats obtenus ainsi que les propriétés du copolymère sont rassemblés dans le tableau I.

25 Le copolymère obtenu à l'exemple 1 a été fractionné et les teneurs en hexène de différentes fractions ayant des masses moléculaires différentes ont été mesurées. Le graphique à la figure 1 reprend les teneurs en hexène, exprimées en g/kg (en ordonnée) des différentes fractions (en abscisse). On y voit que les fractions de masses moléculaires variant de 5000 à 500000 comprennent chacune
30 une teneur en hexène de 16 à 20 g/kg et que les fractions de masses moléculaires variant de 100000 à 500000 comprennent une teneur en hexène d'environ 16 g/kg.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, la polymérisation a été effectuée dans l'isobutane avec
35 un solide catalytique comprenant 0,7 % en poids de chrome sur un support comprenant 52,3 % molaire de SiO_2 , 2,2 % molaire de Al_2O_3 et 45,5 % molaire

de AlPO_4 et présentant une surface spécifique de $297 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le solide catalytique a été préparé en mélangeant le support avec de l'acétylacétonate de chrome, puis en traitant le mélange dans un lit fluidisé à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures sous balayage d'air et en le calcinant ensuite dans le lit fluidisé à $595 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 h sous air sec.

Les conditions de polymérisation, les résultats obtenus ainsi que les propriétés du copolymère sont rassemblés dans le tableau I.

Exemples 3 et 4 (conformes à l'invention)

Dans ces exemples, la polymérisation a été effectuée dans l'isobutane avec le solide catalytique décrit dans l'exemple 1, sauf qu'il a été calciné à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 h sous air sec.

Les conditions de polymérisation, les résultats obtenus ainsi que les propriétés du copolymère sont rassemblés dans le tableau I.

Exemple 5R (non conforme à l'invention)

Cet exemple a été réalisé au moyen du solide catalytique décrit à l'exemple 1 mais en l'absence de triéthylbore. Les propriétés du copolymère obtenu sont rassemblées dans le tableau I. On y voit que le copolymère obtenu présente, pour une teneur en alpha-oléfine de 11 g/kg , une MVS plus faible que le copolymère de l'exemple 1 qui comprend plus de copolymère.

Exemples 6R et 7R (non conformes à l'invention)

Ces exemples ont été réalisés au moyen d'un catalyseur au Cr classique comprenant 1 % de chrome sur un support de silice (cogel 963^{*} vendu par la société GRACE) à la place du solide catalytique de l'exemple 1. Les propriétés du copolymère obtenu sont rassemblées dans le tableau I. On y voit que le copolymère obtenu dans l'exemple 6R présente, pour une MVS comparable, une teneur en alpha-oléfine nettement inférieure à celle des copolymères des exemples 1 et 4, ainsi qu'une distribution des masses moléculaire (rapport μ_0 / μ_2) moins large.

Le tableau I montre également que le copolymère obtenu dans l'exemple 7R présente, pour une MVS comparable, une teneur en alpha-oléfine nettement inférieure à celle du copolymère de l'exemple 2, et présente dès lors une résistance à la fissuration lente moins bonne.

* (marque de commerce)

Tableau I

Exemple	1	2	3	4	5R	6R	7R
TEB/Cr (mol/mol)	1	0,89	2	2	0	0	0
éthylène/isobutane (% molaire)	7	8	9	9	7	7	10
T de polymérisation (°C)	82	94	80	70	97	94	92
hexène/éthylène (mol/mol)	0,263	0,041	0,10	0,30	0,051	0,04	0,011
α (g/g cata/h)	6660	8000	2840	2560	6500	3000	3800
FO (g/kg)	34	20	28	30	15	11	-
Q (g/kg)	16	8	7	14	11	5	1
HLM1 (g/10min)	26,3	5,7	21	18,1	11,2	10,8	3,6
MVS (kg/m ³)	949,7	954,4	956,6	950,7	948,5	951,2	954
μ_0 / μ_2	-	-	16	17,4	-	10,04	-
TG	-	-	2,2	2,3	-	1,65	-
ESCR-A (h)	-	> 500	-	-	-	-	450

REVENDEICATIONS

1 - Copolymère comprenant au moins 90% d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et des unités monomériques dérivées d'au moins une alpha-oléfine obtenu au moyen d'un solide catalytique à base d'oxyde de chrome, ledit copolymère possédant un indice de fluidité HLMI exprimé en g/10 min, une quantité d'alpha-oléfine Q exprimée en g d'alpha-oléfine par kg de copolymère, une masse volumique standard MVS exprimée en kg/m³ et des viscosités dynamiques μ_0 et μ_2 mesurées à 190°C, respectivement à des gradients de vitesse de 1 et 100S⁻¹, répondant aux relations

10
$$MVS \geq (952,75 + 5,40 \times \log HLMI - 0,79 \times Q), \text{ et}$$

$$\mu_0 / \mu_2 \geq (23,67 - 6,67 \times \log HLMI).$$

2 - Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa MVS est au moins égale à $(952,75 + 5,40 \times \log HLMI - 0,70 \times Q)$.

3 - Copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alpha-oléfine comprend de 3 à 12 atomes de carbone.

4 - Copolymère selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'alpha-oléfine est le 1-butène et/ou le 1-hexène.

20 5 - Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité d'alpha-oléfine Q est au moins égale à 1 g/kg et ne dépasse pas 100 g/kg de copolymère.

6 - Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la MVS est supérieure à 935 kg/m³ et ne dépasse pas 965 kg/m³.

7 - Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le HLMI est au moins égale à 0,1 g/10 min et ne dépasse pas 100 g/10 min.

30 8 - Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport μ_0 / μ_2 est au moins égal à 10 et ne dépasse pas 50.

9 - Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il présente un taux de gonflement T_G d'au moins 1,3.

10 10 - Procédé de préparation du copolymère d'éthylène conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon lequel on polymérise en une seule étape, éventuellement en présence d'hydrogène, de l'éthylène et au moins une alpha-oléfine en présence d'un solide catalytique à base d'oxyde de chrome déposé sur un support homogène et amorphe, ledit support contenant au moins deux constituants choisis parmi la silice, l'alumine et le phosphate d'aluminium et d'un cocatalyseur choisi parmi les composés organoboriques.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solide catalytique comprend de 0,05 à 10 % en poids de chrome et le support contient la silice (X), l'alumine (Y) et le phosphate d'aluminium (Z) en un pourcentage molaire (X):(Y):(Z) de (10 à 95):(1 à 80):(1 à 85).

12 - Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le composé organoborique est un trialkylbore dont les chaînes alkyles comprennent de 1 à 12 atomes de carbone.

20 13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le trialkylbore est du triéthylbore.

14 - Composition comprenant au moins un additif et au moins 95 % en poids d'un copolymère conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9.

15 - Utilisation d'une composition selon la revendication 14 pour le façonnage en fondu d'articles.

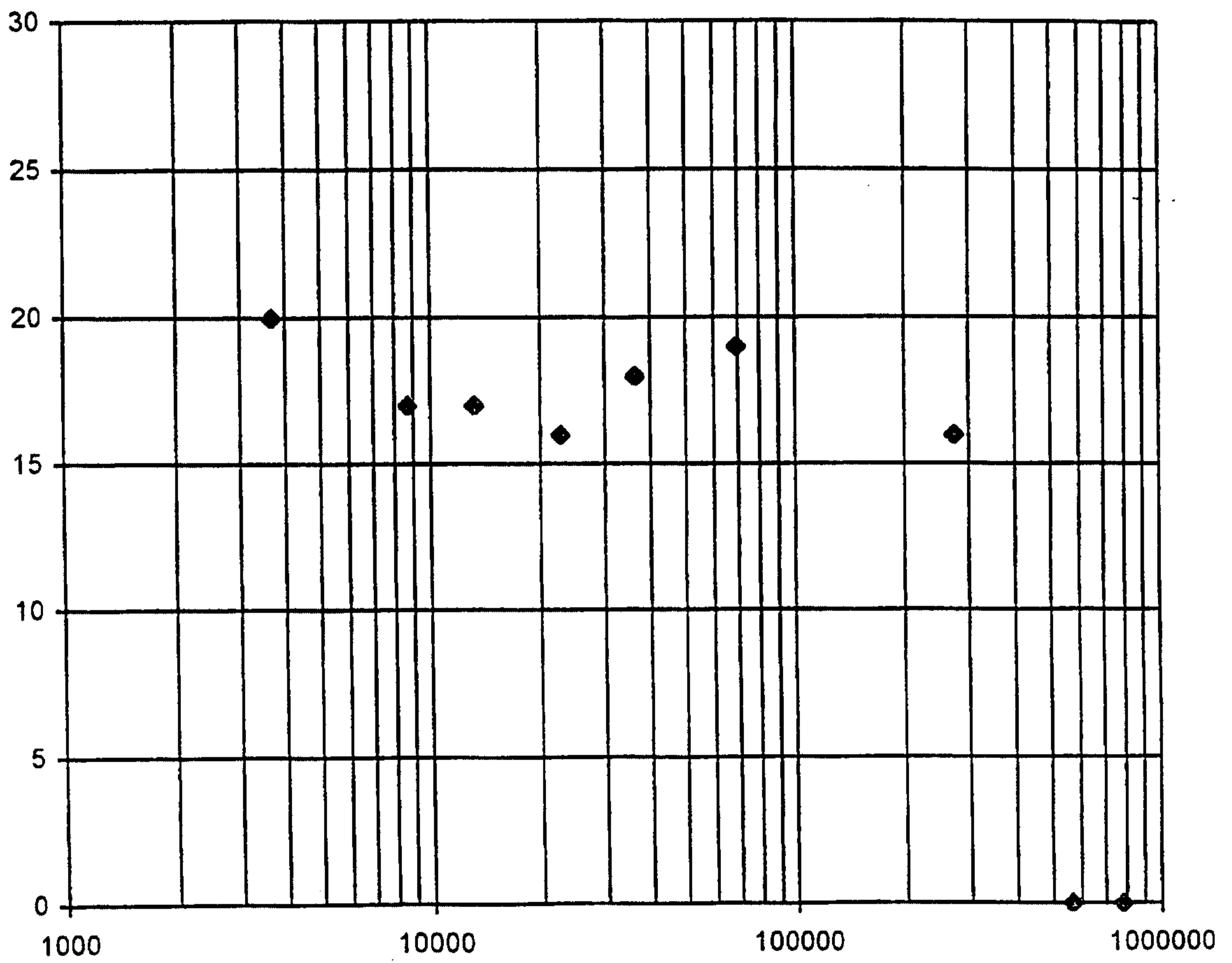


Figure 1