

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : 2 761 998

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national : 97 04640

⑤① Int Cl⁶ : C 08 F 10/02, C 08 F 2/44, 4/24, 2/34

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.04.97.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.10.98 Bulletin 98/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BP CHEMICALS SNC SOCIETE EN
NOM COLLECTIF — FR.

⑦② Inventeur(s) : MAXANT DANIEL et PHILIPPART
CHRISTIAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BP CHEMICALS SNC.

⑤④ PROCEDE DE (CO-) POLYMERISATION DE L'ETHYLENE EN PRESENCE DE CATALYSEUR A BASE D'OXYDE
DE CHROME.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de (co-)
polymérisation de l'éthylène dans un milieu de polymérisa-
tion où on introduit de l'éthylène et un catalyseur à base
d'oxyde de chrome. Dans le milieu de polymérisation on in-
troduit également un alcane ou cycloalcane halogéné, tel
que le chloroforme, en une quantité effective permettant d'ac-
croître l'activité du catalyseur, notamment en une quantité
telle que le rapport molaire entre l'alcane ou cycloalcane
halogéné et le chrome du catalyseur introduits dans le mi-
lieu de polymérisation est de 0,001 à 1, de préférence de 0,
005 à 0,5.

FR 2 761 998 - A1



La présente invention concerne un procédé de (co-)polymérisation de l'éthylène éventuellement avec une ou plusieurs alpha-oléfines, à l'aide d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome.

Il est déjà connu de polymériser l'éthylène, seul ou en mélange avec au moins une alpha-oléfine en présence d'un catalyseur comprenant un oxyde de chrome, associé à un support granulaire notamment à base d'oxyde réfractaire, et activé par un traitement thermique à une température relativement élevée préalablement à l'utilisation du catalyseur en polymérisation.

Il est généralement souhaité de fabriquer un (co-)polymère de l'éthylène directement avec une teneur en restes catalytiques la plus faible possible, de façon à pouvoir atteindre des niveaux de qualité extrêmement élevés. Ceci équivaut à rechercher à utiliser un catalyseur ayant une performance en polymérisation la plus élevée possible, c'est-à-dire à accroître son activité catalytique. Il existe de nombreuses méthodes qui permettent d'atteindre ce but, mais qui généralement affectent très profondément les propriétés physiques du (co-)polymère telles que la densité, la masse molaire moyenne en poids ou la répartition des masses moléculaires. Ainsi, il est connu que l'on peut jouer sur les conditions du traitement thermique permettant d'activer le catalyseur avant la polymérisation. Il est également connu de réaliser la polymérisation à une température élevée et/ou dans des conditions de pureté extrêmement élevées, par exemple en utilisant un milieu de polymérisation et des réactifs particulièrement exempts d'impuretés ou en présence de produits susceptibles de détruire ces impuretés tels que des composés organométalliques.

Il est également connu que les composés halogénés sont des poisons virulents des catalyseurs à base d'oxyde de chrome dans la polymérisation de l'éthylène. Par ailleurs, on sait qu'on ne peut pas transposer ce qui est connu d'autres systèmes catalytiques, tels que des catalyseurs de type Ziegler, aux catalyseurs à base d'oxyde de chrome dans la polymérisation de l'éthylène. En effet, les mécanismes de polymérisation sont totalement différents entre ces deux systèmes catalytiques, et

impliquent notamment des processus d'activation ou au contraire de désactivation non transposables d'un système catalytique à l'autre.

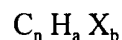
Il a été trouvé d'une façon surprenante que lorsque des alcanes ou cycloalcanes halogénés sont utilisés dans une (co-)polymérisation de l'éthylène en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome, ils n'agissent plus comme poisons, mais au contraire comme activateurs de la (co-)polymérisation.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de (co-)polymérisation de l'éthylène réalisé dans un milieu de polymérisation dans lequel on introduit de l'éthylène et un catalyseur à base d'oxyde de chrome, caractérisé en ce que dans le milieu de polymérisation on introduit également un alcane ou cycloalcane halogéné en une quantité effective pour accroître l'activité du catalyseur en (co-)polymérisation.

L'activité du catalyseur peut s'apprécier et se mesurer par la quantité de (co-)polymère fabriqué par millimole de chrome, par heure de réaction et par MPa de pression d'éthylène et éventuellement d'alpha-oléfine. L'effet d'activation de l'alcane ou du cycloalcane halogéné s'apprécie quant à lui en comparant l'activité du catalyseur en présence et en l'absence de l'alcane ou du cycloalcane halogéné dans des conditions de (co-)polymérisation par ailleurs identiques.

Selon l'invention, on peut utiliser un alcane ou un cycloalcane monohalogéné ou de préférence polyhalogéné. On préfère utiliser un alcane ou un cycloalcane monochloré ou de préférence polychloré.

L'alcane halogéné peut répondre à la formule générale



dans laquelle X représente un atome d'halogène, par exemple le brome ou de préférence le chlore, a et b sont des nombres entiers identiques ou différents, a allant de 0 à $2n + 1$ de préférence de 0 à $2n$, b allant de 1 à $2n + 2$ de préférence de 2 à $2n + 2$ et la somme (a + b) étant égale à $2n + 2$. Dans cette formule générale, n peut aller de 1 à 12 et b de 1 à 12, de préférence n peut aller de 1 à 4 et b de 2 à 6, et plus particulièrement n peut être 1 ou 2 et b aller de 2 à 4.

Le cycloalcane halogéné peut répondre à la formule générale



dans laquelle X représente un atome d'halogène, par exemple le brome ou de préférence le chlore, c et d sont des nombres entiers identiques ou différents, c allant de 0 à 2m - 1
5 de préférence de 0 à 2m - 2, d allant de 1 à 2m de préférence de 2 à 2m, et la somme (c + d) étant égale à 2n. Dans cette formule générale, m peut aller de 5 à 12 et d de 1 à 12, et de préférence m peut aller de 6 à 8 et d de 1 à 8.

On peut en particulier choisir le dichlorométhane, le chloroforme, le tétra-
chlorure de carbone, le 1,1,1-trichloroéthane ou le 1,2-dichloroéthane. On préfère le
10 chloroforme.

L'alcane ou le cycloalcane halogéné peut être utilisé en une quantité telle
que le rapport molaire entre l'alcane ou le cycloalcane halogéné et le chrome du
catalyseur introduits dans le milieu de polymérisation est dans une gamme allant de
0,001 à 1, de préférence de 0,005 à 0,5, plus particulièrement de 0,01 à 0,3.

15 Ainsi, la présente invention concerne aussi un procédé de (co-) polymérisation de l'éthylène réalisé dans un milieu de polymérisation dans lequel on introduit de l'éthylène et un catalyseur à base d'oxyde de chrome, caractérisé en ce que dans le milieu de polymérisation on introduit également un alcane ou cycloalcane halogéné en une quantité telle que le rapport molaire entre l'alcane ou le cycloalcane
20 halogéné et le chrome du catalyseur introduits dans le milieu de polymérisation est dans une gamme allant de 0,001 à 1, de préférence de 0,005 à 0,5, plus particulièrement de 0,01 à 0,3.

La (co-)polymérisation peut être réalisée en suspension dans un milieu de
polymérisation comportant au moins un hydrocarbure liquide notamment de C₄ à C₁₀,
25 par exemple au moins un alcane ou cycloalcane de C₄ à C₁₀ tel que le n-pentane, l'isopentane, le n-hexane ou le n-heptane, notamment dans un procédé boucle en suspension dans un réacteur torique.

La (co-)polymérisation est de préférence réalisée dans un milieu de
polymérisation constitué essentiellement d'une phase gazeuse, notamment dans un
30 réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement.

La (co-)polymérisation peut être réalisée en discontinu ou de préférence en continu. Dans un procédé de (co-)polymérisation en continu, l'éthylène et éventuellement le comonomère sont introduits en continu dans le milieu de polymérisation, pendant que le catalyseur est introduit dans le milieu de polymérisation d'une façon continue ou semi-continue ou intermittente, et que le (co-)polymère fabriqué est soutiré du milieu de polymérisation d'une façon continue, ou de préférence semi-continue ou intermittente.

Avantageusement, dans un procédé de (co-)polymérisation de l'éthylène en continu, l'alcane ou le cycloalcane halogéné est introduit en continu dans le milieu de polymérisation.

Il peut être aussi avantageux d'introduire l'alcane ou le cycloalcane halogéné sous la forme d'une solution ou d'un mélange dans un ou plusieurs hydrocarbures liquides notamment de C_4 à C_{10} , par exemple un ou plusieurs alcanes ou cycloalcanes de C_4 à C_{10} , tels que le n-pentane, l'isopentane, le n-hexane ou le n-heptane.

La (co-)polymérisation peut être réalisée par introduction dans le milieu de polymérisation d'additifs particuliers tels que des agents modificateurs des (co-)polymères de l'éthylène ou purificateurs du milieu de polymérisation, par exemple l'hydrogène, l'oxygène, ou des composés organométalliques tels que des composés organométalliques ou organomagnésiens.

Le procédé de la présente invention permet de polymériser l'éthylène seul, ou de copolymériser l'éthylène avec au moins une alpha-oléfine notamment de C_3 à C_8 telle que le propylène, le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1 ou le méthyl-4 pentène-1.

La (co-)polymérisation peut être réalisée à une température inférieure au point de fusion du (co-)polymère fabriqué, généralement à une température allant de 30 à 120°C, de préférence de 60 à 110°C, et sous une pression totale absolue allant de 0,1 à 5 MPa, de préférence de 0,5 à 3 MPa.

La présente invention concerne avantageusement un procédé en continu de (co-)polymérisation de l'éthylène avec éventuellement au moins une alpha-oléfine, réalisé en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement,

comprenant l'introduction continue de l'éthylène et éventuellement de l'alpha-oléfine, l'introduction continue ou semi-continue d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome, et le soutirage continu ou semi-continu du (co-)polymère hors du réacteur, procédé caractérisé en ce que dans le réacteur on introduit en continu un alcane ou cycloalcane halogéné en une quantité telle que le rapport molaire entre l'alcane ou le cycloalcane halogéné et le chrome du catalyseur introduits dans le réacteur est dans une gamme allant de 0,001 à 1, de préférence de 0,005 à 0,5, plus particulièrement de 0,01 à 0,3. A travers le réacteur, peut circuler un mélange gazeux réactionnel qui avantageusement comporte l'éthylène et éventuellement au moins une alpha-oléfine, de l'hydrogène et un gaz inerte tel que l'azote ou un alcane de C₁ à C₈, de préférence de C₄ à C₆, notamment l'isopentane et/ou le n-pentane. Il peut être aussi avantageux d'introduire dans le réacteur, de préférence en continu, un composé organométallique notamment un composé organoaluminique tel que le triéthylaluminium. La (co-)polymérisation peut aussi être réalisée selon le procédé décrit dans la demande de brevet PCT n° WO 94/28032. Le catalyseur peut aussi être utilisé sous la forme d'un prépolymère d'éthylène, préparé hors du réacteur préalablement à la (co-)polymérisation.

Dans un procédé en continu et en phase gazeuse de (co-)polymérisation de l'éthylène avec éventuellement au moins une alpha-oléfine, on peut trouver particulièrement avantageux d'alimenter le réacteur de polymérisation en éthylène, éventuellement en alpha-oléfine, en catalyseur et en alcane ou cycloalcane halogéné selon des débits constants. On admet généralement qu'un débit est constant s'il ne varie pas plus de 5 %, de préférence pas plus de 2 %, et qu'un rapport entre deux grandeurs est constant s'il ne varie pas plus de 10 %, de préférence pas plus de 5 %. De ces conditions opératoires, il résulte que les pressions partielles en éthylène et éventuellement en alpha-oléfine et la pression totale du mélange gazeux réactionnel peuvent varier constamment au cours du temps. On constate qu'on peut ainsi fabriquer en continu un (co-)polymère de l'éthylène d'une qualité constante et supérieure, c'est-à-dire avec une teneur catalytique résiduelle très amoindrie.

Les catalyseurs à base d'oxyde de chrome sont obtenus par un grand nombre de procédés connus, notamment par ceux selon lesquels dans une première étape un

composé du chrome tel qu'un oxyde de chrome généralement de formule CrO_3 , ou un composé de chrome pouvant être transformé par calcination en oxyde de chrome, tel que par exemple un nitrate ou un sulfate de chrome, un chromate d'ammonium, un carbonate, un acétate ou un acétylacétonate de chrome ou un chromate de tertibutyle, est associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire tel que, par exemple, la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de thorium, l'oxyde de titane ou des mélanges ou des coprécipités de deux ou plusieurs de ces oxydes. Dans une seconde étape, le composé de chrome ainsi associé au support granulaire est soumis à une opération dite d'activation par traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter ; la température du traitement thermique est généralement comprise entre 250 et 1200°C , et de préférence comprise entre 350 et 1000°C . Ce traitement thermique est réalisé sous une atmosphère non réductrice, de préférence sous une atmosphère oxydante, généralement constituée d'un mélange gazeux comprenant de l'oxygène, tel que par exemple l'air. La durée du traitement thermique peut être comprise entre 5 minutes et 24 heures, de préférence comprise entre 30 minutes et 15 heures, de telle sorte qu'à la fin de ce traitement, le composé du chrome se trouve au moins partiellement à l'état hexavalent. La teneur pondérale en chrome du catalyseur ainsi obtenu est généralement comprise entre 0,05 et 30 %, et de préférence comprise entre 0,1 et 3 %.

Les supports granulaires à base d'oxyde réfractaire utilisés dans la préparation des catalyseurs à base d'oxyde de chrome se présentent généralement sous forme de particules solides pouvant avoir un diamètre moyen en masse compris entre 20 et 300 μm . Ces supports granulaires peuvent être obtenus par divers procédés connus, notamment par précipitation des composés de silicium, tels que la silice, à partir d'une solution de silicate d'un métal alcalin, ou bien par coprécipitation d'un gel ou d'un hydrogel d'oxyde réfractaire à partir de solutions comprenant au moins deux composés choisis parmi les composés du silicium, du titane, du zirconium, du thorium ou de l'aluminium. De tels procédés sont en particulier décrits dans les brevets américains n° 4.053.436 et n° 4.101.722.

Une autre méthode de préparation des catalyseurs à base d'oxyde de chrome peut consister, tout d'abord, à préparer un support de silice et d'oxyde de titane par calcination d'un composé du titane, tel que le tétraisopropoxyde de titane, déposé sur de la silice, à une température comprise entre 500 et 900°C, sous une atmosphère d'air sec, puis à imprégner ledit support par un composé de chrome, tel que le chromate de tertio-butyle, et à soumettre le produit obtenu à l'opération dite d'activation par traitement thermique. Une telle méthode est décrite, par exemple, dans le brevet américain n° 3.879.362.

On peut également utiliser un catalyseur obtenu dans une première étape par coprécipitation d'un gel ou d'un hydrogel tel que celui cité précédemment en présence d'un composé de chrome, de telle sorte que l'on forme un cogel comprenant d'une part au moins un oxyde réfractaire, tel que la silice ou l'alumine, et d'autre part un composé du chrome. Dans une seconde étape, ce cogel est séché, puis soumis à l'opération dite d'activation par traitement thermique.

Une autre technique de préparation des catalyseurs à base d'oxyde de chrome peut consister à réaliser l'opération dite d'activation en présence de certains composés du titane, tels que le tétraisopropoxyde de titane, selon une méthode décrite, par exemple, dans le brevet français n° 2.134.743.

Une autre méthode de préparation des catalyseurs à base d'oxyde de chrome peut consister à effectuer l'opération dite d'activation en présence de composés du fluor choisis parmi l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate et l'hexafluorosilicate d'ammonium, et éventuellement en présence d'un composé du titane choisi parmi les alcoolates du titane, cette méthode permettant avantageusement d'accroître l'activité de ces catalyseurs ou de modifier les propriétés des polyéthylènes produits. Par exemple, le brevet américain n° 3.130.188 décrit un catalyseur supporté à base d'oxyde de chrome, ce catalyseur étant obtenu notamment par l'opération dite d'activation en présence d'un composé du fluor, tel qu'un fluorosilicate d'ammonium. Une autre méthode, décrite dans le brevet britannique n° 1.391.771, consiste à effectuer l'opération dite d'activation du catalyseur supporté à base d'oxyde de chrome en présence d'une part d'un composé du titane, tel qu'un alcoolate de titane, par exemple le tétraisopropoxyde de titane, et

d'autre part d'un composé du fluor, tel que l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate ou l'hexafluorosilicate d'ammonium. La teneur en fluor dans ces catalyseurs est, de préférence, comprise entre 0,05 et 8 % en poids.

5 Selon un autre mode de réalisation, on peut modifier les catalyseurs en les mettant en contact avec des composés organométalliques, tels qu'un alcoolate d'alcoylaluminium, selon une méthode décrite, par exemple, dans le brevet français n° 2.269.537.

On préfère utiliser un catalyseur à base d'oxyde de chrome modifié par du titane et/ou de l'aluminium et/ou du fluor. Ainsi le catalyseur peut contenir de 0,05 à 10 30 %, de préférence de 0,1 à 3 % en poids de chrome et par ailleurs de 0,1 à 20 %, de préférence de 1 à 10 % en poids de titane, et/ou de 0,1 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids d'aluminium, et/ou de 0,05 à 8 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de fluor.

15 L'un des avantages du procédé selon la présente invention est d'accroître l'activité du catalyseur en polymérisation, c'est-à-dire produire une plus grande quantité de (co-)polymère pour une même quantité de catalyseur utilisée, sans modifier sensiblement les propriétés physiques du (co-)polymère telles que la densité ou la répartition des masses moléculaires. On observe que l'utilisation d'alcane ou cycloalcane halogéné selon la présente invention peut accroître l'indice de fluidité du (co-)polymère tel que 20 mesuré sous la norme ASTM-D-1238 (condition F, P ou E), c'est-à-dire diminuer la masse moléculaire moyenne en poids du (co-)polymère, ce qui est souvent regardé comme un avantage.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent la présente invention.

25 **Exemple 1**

On prépare un catalyseur à base d'oxyde de chrome supporté sur silice et modifié au titane de la façon suivante. Dans un activateur à lit fluidisé, on introduit sous atmosphère d'azote un catalyseur à base de chrome (1 % en poids de chrome) supporté 30 sur silice, vendu sous la référence commerciale « EP 30X » ® par Joseph Crossfield

and Sons (Warrington GB). On chauffe ensuite l'activateur à 150°C sous azote et on maintient cette température pendant 1,5 heures. Puis on y introduit un mélange de tétraisopropylate de titane et de tétrabutylate de titane (dans un rapport molaire 80 : 20 respectivement), et on augmente la température jusqu'à 300°C. A ce moment là, on remplace l'azote par de l'air sec et on monte la température à 550°C qui est ensuite maintenue à ce niveau pendant 6 heures. On refroidit à la température ambiante (à 20°C) l'activateur et le catalyseur est ensuite conservé sous azote. Il contient 4,7 % en poids de titane et 1 % en poids de chrome.

Dans un réacteur de polymérisation en phase gazeuse d'une capacité de 2,6 litres, muni d'une agitation mécanique, on introduit 200 g d'une poudre de polyéthylène préalablement séchée, à titre de poudre de charge. L'agitation mécanique est portée à 350 tours/minute et la température est fixée à 100°C. Le mélange gazeux réactionnel comporte de l'éthylène et de l'hydrogène dans les proportions suivantes :

$$\text{pression partielle d'éthylène} = 1,2 \text{ MPa}$$

$$\text{pression partielle d'hydrogène} = 0,3 \text{ MPa}$$

On introduit dans le réacteur une quantité du catalyseur préparé précédemment correspondant à 0,038 millimole de chrome et du chloroforme en une quantité telle que le rapport molaire du chloroforme au chrome du catalyseur est égal à 0,04.

On introduit enfin dans le réacteur du triéthylaluminium (TEA) en une quantité telle que le rapport molaire du TEA au chrome du catalyseur est égal à 5.

On observe que l'activité du catalyseur augmente progressivement au cours du temps, et que lorsque 400 g de polyéthylène sont produits, l'activité instantanée du catalyseur à ce moment-là est égale à 16 900 grammes de polyéthylène par millimole de chrome par heure et par MPa d'éthylène ($\text{g.mMCr}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$).

Exemple 2 (comparatif)

On opère exactement comme à l'exemple 1, excepté le fait qu'on n'introduit pas de chloroforme.

On observe que l'activité instantanée du catalyseur au moment où 400 g de polyéthylène sont produits, est égale à $14\,700 \text{ g.mMCr}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$. Ainsi, l'activité du catalyseur est de 13 % inférieure à celle observée à l'exemple 1.

5 **Exemple 3**

On opère exactement comme à l'exemple 1, excepté le fait que le chloroforme est utilisé en des quantités telles que le rapport molaire du chloroforme au chrome du catalyseur est successivement de 0,17, 0,20, 0,23 et 0,26. On observe que l'activité
10 instantanée du catalyseur pour 400 g de polyéthylène produits est respectivement égale à 17 200, 19 200, 14 750 et 13 300 $\text{g.mMCr}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$.

Exemple 4

15 On opère exactement comme à l'exemple 1, excepté le fait qu'on n'introduit pas de TEA et que la quantité de chloroforme est telle que le rapport molaire du chloroforme au chrome du catalyseur est de 0,20. On observe que l'activité instantanée du catalyseur pour 400 g de polyéthylène produits est égale à $7700 \text{ g.mMCr}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$.

20 **Exemple 5 (comparatif)**

On opère exactement comme à l'exemple 4, excepté le fait qu'on n'utilise pas de chloroforme. On observe que l'activité instantanée du catalyseur pour 400 g de polyéthylène produits est égale à $4400 \text{ g.mMCr}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$, c'est-à-dire une activité de
25 43 % inférieure à celle observée à l'exemple 4.

Exemple 6

30 On opère exactement comme à l'exemple 1, excepté le fait que le catalyseur est un catalyseur à base d'oxyde de chrome modifié à l'aluminium, contenant 1 % en

poids de chrome et 2 % en poids d'aluminium, vendu par PQ Corporation sous la référence commerciale « PQC 24 340 » ® , et que le chloroforme est utilisé en une quantité telle que le rapport molaire du chloroforme au chrome du catalyseur est de 0,20.

- 5 On observe une augmentation de l'activité instantanée du catalyseur pour 400 g de polyéthylène produits par rapport à l'absence de chloroforme en polymérisation.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de (co-)polymérisation de l'éthylène réalisé dans un milieu de polymérisation dans lequel on introduit de l'éthylène et un catalyseur à base d'oxyde de chrome, caractérisé en ce que dans le milieu de polymérisation on introduit également un alcane ou cycloalcane halogéné en une quantité effective pour accroître l'activité du catalyseur en (co-)polymérisation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcane ou le cycloalcane halogéné est utilisé en une quantité telle que le rapport molaire entre l'alcane ou le cycloalcane halogéné et le chrome du catalyseur introduits dans le milieu de polymérisation est de 0,001 à 1.
3. Procédé de (co-)polymérisation de l'éthylène réalisé dans un milieu de polymérisation dans lequel on introduit de l'éthylène et un catalyseur à base d'oxyde de chrome, caractérisé en ce que dans le milieu de polymérisation on introduit également un alcane ou cycloalcane halogéné en une quantité telle que le rapport molaire entre l'alcane ou le cycloalcane halogéné et le chrome du catalyseur introduits dans le milieu de polymérisation est de 0,001 à 1.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alcane halogéné répond à la formule générale



- dans laquelle X représente un atome d'halogène, a et b sont des nombres entiers identiques ou différents, a allant de 0 à 2n + 1, b allant de 1 à 2n + 2, et la somme (a + b) étant égale à 2n + 2, et en ce que le cycloalcane halogéné répond à la formule générale



dans laquelle X représente un atome d'halogène, c et d sont des nombres entiers identiques ou différents, c allant de 0 à $2m - 1$, d allant de 1 à $2m$, et la somme $(c + d)$ étant égale à $2m$.

- 5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcane ou le cycloalcane halogéné est choisi parmi le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1-trichloroéthane ou le 1,2-dichloroéthane.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le milieu de polymérisation est constitué essentiellement d'une phase gazeuse.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le procédé de (co-)polymérisation est réalisé en continu, et que l'alcane ou le cycloalcane halogéné est introduit en continu dans le milieu de polymérisation.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'alcane ou le cycloalcane halogéné est introduit sous la forme d'une solution ou d'un mélange dans un ou plusieurs hydrocarbures liquides.
- 20 9. Procédé en continu de (co)polymérisation de l'éthylène avec éventuellement au moins une alpha-oléfine, réalisé en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement, comprenant l'introduction continue de l'éthylène et éventuellement de l'alpha-oléfine, l'introduction continue ou semi-continue d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome et le soutirage continu ou semi-continu du (co-
25)polymère hors du réacteur, procédé caractérisé en ce que dans le réacteur on introduit en continu un alcane ou cycloalcane halogéné en une quantité telle que le rapport molaire entre l'alcane ou le cycloalcane halogéné et le chrome du catalyseur introduits dans le réacteur est de 0,001 à 1.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le catalyseur à base d'oxyde de chrome est modifié par du titane et/ou de l'aluminium et/ou du fluor.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 541274
FR 9704640

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 186 174 A (PHILLIPS) * page 5, ligne 17 - page 6, ligne 16 * * exemple 28; tableau II * * page 11, ligne 22 - ligne 31 * * page 5, ligne 6 - ligne 16 * ---	1,4-6
A	US 4 194 073 A (MCDANIEL) * revendications 1-18 * * exemple 1; tableau 1 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
26 novembre 1997		Fischer, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)