RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 518 552**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 83 00106**

(54) **Procédé perfectionné pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation des oléfines.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 08 F 4/66, 10/00.**

(22) Date de dépôt..... 5 janvier 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *JP, 29 juin 1981, n° 99674/1981; 2 octobre 1981, n° 156162/1981; 18 décembre 1981, n° 203589/1981; 26 décembre 1981, n° 209556/1981 et 26 décembre 1981, n° 209557/1981.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 24-6-1983.

(71) Déposant : Société dite : TOHO TITANIUM CO., LTD. — JP.

(72) Invention de : Atsushi Murai, Minoru Terano, Yoshikazu Hitosugi, Kouhei Kimura, Masuo Inoue et Katsuyoshi Miyoshi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

3e demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 29 juin 1982 de la demande de brevet initiale n° 82 11374 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur contenant du titane (appelé simplement ci-après un constituant catalyseur) d'un catalyseur utilisable dans la polymérisation d'oléfines, composé d'un constituant catalyseur contenant du titane et d'un composé d'organo-aluminium, le terme polymérisation englobant aussi bien une homopolymérisation qu'une copolymérisation des oléfines.

En d'autres termes, l'invention concerne un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur possédant une activité telle que, lorsqu'il est utilisé pour la polymérisation des oléfines, il montre une activité élevée et il est possible d'obtenir un polymère stéréorégulier avec un grand rendement et l'invention concerne plus précisément un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur, qui consiste à mettre en contact un sel d'acide gras de magnésium avec un composé donneur d'électrons et un halogénure de titane de formule générale : TiX_4, où X représente un atome d'halogène.

Un halogénure de titane est bien connu dans la technique comme constituant catalyseur utilisable dans la polymérisation des oléfines. Cependant, dans la polymérisation avec l'halogénure de titane connu comme constituant catalyseur classique, le rendement en polymère par unité de poids du constituant catalyseur ou de la partie titane dans le constituant catalyseur (appelé simplement ci-après une activité de polymérisation par unité de poids du constituant catalyseur ou du titane) est si faible que le procédé dit "d'élimination des cendres" pour la séparation ultérieure des résidus de catalyseur d'avec le polymère produit devient indispensable pour obtenir un polymère industriellement utilisable. Dans le procédé d'élimination des cendres, on utilise des alcools ou des agents chélatants en si grandes quantités que le procédé d'élimination des cendres nécessite un équipement pour leur récupération ainsi que l'appareil d'élimination des cendres lui-même et en conséquence on doit faire face à de multiples problèmes concernant les ressources, l'énergie et autres. C'est ainsi que

le procédé d'élimination des cendres soulève d'importants problèmes demandant une solution urgente dans la technique. Un grand nombre d'études et de suggestions ont été entreprises ou proposées pour augmenter l'activité de polymérisation par unité de poids de titane dans le constituant catalyseur, pour faire en sorte de supprimer le procédé d'élimination des cendres si compliqué.

En particulier, selon une tendance récente, un grand nombre de suggestions ont été faites selon lesquelles l'activité de polymérisation par unité de poids de titane dans le constituant catalyseur est remarquablement augmentée dans la polymérisation des oléfines avec un constituant catalyseur préparé en utilisant comme ingrédient actif un composé de métal de transition tel qu'un halogénure de titane supporté sur un matériau de support pour que l'ingrédient actif puisse agir efficacement.

La demande de brevet japonais N° 126590/75 mise à l'inspection publique, par exemple, décrit un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur, dans lequel un halogénure de magnésium comme support est mis en contact avec un ester d'un acide carboxylique aromatique, par un moyen mécanique, pour former un produit de réaction solide, et le produit de réaction solide ainsi obtenu est mis en contact avec du tétrachlorure de titane en phase liquide pour obtenir le constituant catalyseur.

Cependant, la technique antérieure utilisant le chlorure de magnésium comme support tel que décrit ci-dessus, présente l'inconvénient que la partie chlorure contenue dans le chlorure de magnésium utilisé de façon classique comme support exerce un effet contraire sur le polymère produit, entraînant des problèmes à résoudre tels que les conditions permettant d'obtenir une activité élevée sans effet contraire dû à la partie chlorure ou les conditions permettant de maintenir une concentration en chlorure de magnésium lui-même à un taux suffisamment faible.

C'est ainsi que des essais ont été faits en vue d'u-

tiliser des substances efficaces comme support, autres que le chlorure de magnésium. Mais, aucun de ces essais n'a permis de fournir un procédé satisfaisant aux conditions requises dans la technique lorsqu'on recherche en même temps une activité de polymérisation par unité de poids du constituant catalyseur élevée et un rendement en polymère stéréorégulier élevé.

Comme exemple des essais ci-dessus, la demande de brevet japonais n° 120980/74, mise à l'inspection publique, décrit un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation d'oléfines, qui consiste à faire réagir de l'acétate de magnésium avec un composé d'aluminium pour former un produit de réaction, puis à mettre le produit de réaction en contact avec un tétrahalogénure de titane pour obtenir un constituant catalyseur, ce procédé étant inapproprié en particulier pour la polymérisation du propylène où on recherche un rendement élevé en polymère stéréorégulier, ce qui est le but de l'invention comme montré dans un exemple comparatif ci-après.

L'invention a ainsi pour objet de fournir un procédé perfectionné pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation des oléfines, capable de réduire de façon importante à la fois la quantité de résidus de catalyseur dans le polymère produit et la teneur en halogène dans ce polymère, mais avec une activité de polymérisation par unité de poids du constituant catalyseur élevée et un rendement en polymère stéréorégulier élevé.

L'invention a encore pour but de fournir un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation d'oléfines, capable de produire facilement le constituant catalyseur à l'échelle industrielle.

Conformément à l'invention, on fournit d'abord un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation des oléfines, qui consiste à mettre en contact les uns avec les autres (a) un sel d'acide gras de magnésium, (b) un composé donneur d'électrons et (c) un halogénure de ti-

tane de formule générale : TiX_4, où X représente un atome d'halogène, ces trois ingrédients (a), (b) et (c) étant co-pulvérisés simultanément en l'absence de tout solvant, ou le sel d'acide gras de magnésium étant co-pulvérisé avec le composé donneur d'électrons ou avec l'halogénure de titane en l'absence de tout solvant de manière à former un produit de co-pulvérisation, le produit de co-pulvérisation étant alors mis en contact avec l'halogénure de titane ou le composé donneur d'électrons respectivement, le produit de co-pulvérisation formé par la co-pulvérisation du sel d'acide gras de magnésium avec le composé donneur d'électrons formant essentiellement un produit de co-pulvérisation solide.

Conformément à l'invention, on fournit également un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation des oléfines, qui consiste à mettre en contact (a) un sel d'acide gras de magnésium, (b) un composé donneur d'électrons et (c) un halogénure de titane de formule générale TiX_4, où X représente un atome d'halogène, les trois ingrédients (a), (b) et (c) étant simultanément mélangés en présence d'un solvant organique, ou deux ingrédients quelconques choisis parmi les trois ingrédients (a), (b) et (c) étant mélangés l'un avec l'autre en présence d'un solvant organique de manière à former un produit mixte, le produit mixte étant alors mélangé, directement ou après élimination du solvant, avec l'ingrédient résiduel, ledit produit mixte formé en mélangeant le sel d'acide gras de magnésium avec le composé donneur d'électrons formant essentiellement un produit mixte solide par élimination du solvant ou formant essentiellement une suspension.

Conformément à l'invention, on fournit encore un procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation des oléfines qui consiste à mettre en contact (a) un sel d'acide gras de magnésium, (b) un composé donneur d'électrons et (c) un halogénure de titane de formule générale: TiX_4, où X représente un atome d'halogène, les trois ingrédients (a), (b) et (c) étant mélangés simultanément en l'ab-

sence de tout solvant, ou deux ingrédients quelconques choisis parmi les trois ingrédients (a), (b) et (c) étant mélangés l'un avec l'autre en l'absence de tout solvant de manière à former un produit mixte, le produit mixte étant alors mélangé avec l'ingrédient résiduel, le produit mixte formé en mélangeant le sel d'acide gras de magnésium avec le composé donneur d'électrons formant essentiellement un produit mixte solide.

Comme exemples de sels d'acides gras de magnésium utilisés dans l'invention, on citera : le palmitate de magnésium, le stéarate de magnésium, le béhénate de magnésium, l'acrylate de magnésium, l'adipate de magnésium, l'acétylène dicarboxylate de magnésium, l'acétoacétate de magnésium, l'azélate de magnésium, le citrate de magnésium, le glyoxylate de magnésium, le glutarate de magnésium, le crotonate de magnésium, le succinate de magnésium, l'isovalérate de magnésium, l'isobutyrate de magnésium, l'octanoate de magnésium, le valérate de magnésium, le décanoate de magnésium, le nonanoate de magnésium, le dodecénoate de magnésium, l'undécénoate de magnésium, l'élaïdate de magnésium, le linoléate de magnésium, l'hexanoate de magnésium, l'heptoate de magnésium, le myristate de magnésium, le laurate de magnésium, le butyrate de magnésium, l'oxalate de magnésium, le tartrate de magnésium, le subérate de magnésium, le sébaçate de magnésium, le sorbate de magnésium, le tétrolate de magnésium, l'hydroacrylate de magnésium, le pimélate de magnésium, le pyruvate de magnésium, le fumarate de magnésium, le propiolate de magnésium, le maléate de magnésium, le malonaldéhydate de magnésium, le malonate de magnésium et similaires, ce sel étant de préférence un sel d'acide gras saturé de magnésium, et avantageusement le stéarate de magnésium, l'octanoate de magnésium, le décanoate de magnésium et le laurate de magnésium.

Le sel d'acide gras de magnésium est utilisé de préférence dans un état tel que l'humidité y contenue a été éliminée du sel de manière à être réduite à un minimum.

Le composé donneur d'électrons utilisé dans l'invention est choisi parmi des composés organiques qui contiennent

au moins un atome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, et de phosphore, par exemple des éthers, alcools, esters, cétones, amines, phosphines, phosphine amides, et similaires. Comme exemples spécifiques de composé donneur d'électrons, on citera des éthers aliphatiques tels que l'éther diéthylique, des éthers aromatiques tels que l'anisole, des esters d'acides carboxyliques aliphatiques tels que l'acétate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle, des esters d'acides carboxyliques aromatiques tels que le benzoate d'éthyle, le toluate d'éthyle et l'anisate d'éthyle, des cétones telles que l'acétone, des phosphines telles que la triphényl phosphine, des phosphines amides tels que l'hexaphosphine amide et similaires, ou des mélanges de ces composés, comprenant de préférence des esters d'acides carboxyliques aromatiques, avantageusement le benzoate d'éthyle, le p-anisate d'éthyle et le p-toluate d'éthyle.

Comme exemples d'halogénures de titane représentés par la formule générale TiX_4 où X est un atome d'halogène, on citera le tétrachlorure de titane, le tétrabromure de titane, le tétraiodure de titane et similaires, le tétrachlorure de titane étant préféré. L'halogénure de titane peut être utilisé sous la forme d'un complexe de ce composé avec le composé donneur d'électrons.

La quantité des ingrédients à utiliser pour la préparation du constituant catalyseur n'est pas spécifiquement limitée à moins qu'elle n'exerce des effets contraires sur la performance du constituant catalyseur formé à partir de ces ingrédients, mais le composé donneur d'électrons est utilisé normalement en une quantité comprise entre 0,1 et 5 moles, de préférence entre 0,3 et 2 moles, et l'halogénure de titane est utilisé normalement en une quantité supérieure à 0,01 mole, de préférence supérieure à une mole par mole du sel d'acide gras de magnésium, respectivement.

Dans les premier et second procédés fournis selon l'invention, deux des ingrédients choisis comme ci-dessus peuvent être le sel d'acide gras de magnésium et le composé don-

neur d'électrons, le composé donneur d'électrons et l'halogénure de titane, ou l'halogénure de titane et le sel d'acide gras de magnésium, et l'ingrédient résiduel peut être l'halogénure de titane, le sel d'acide gras de magnésium ou le composé donneur d'électrons, respectivement.

La co-pulvérisation dans le premier procédé fourni selon l'invention est effectuée au moyen d'un broyeur tel qu'un broyeur à billes ou un broyeur à vibrations à une température normalement inférieure à 80 °C, de préférence entre -10 et 50 °C.

Le temps de co-pulvérisation dans le premier procédé fourni selon l'invention n'est pas spécifiquement limité, mais il est généralement compris entre 10 minutes et 100 heures.

Dans le premier procédé fourni selon l'invention, le sel d'acide gras de magnésium, le composé donneur d'électrons et l'halogénure de titane peuvent être mis en contact les uns avec les autres en présence d'un solvant.

Dans le second procédé fourni selon l'invention, le procédé de mise en contact des ingrédients et la température à laquelle les ingrédients sont mis en contact, ne sont pas spécifiquement limités, mais de façon générale les ingrédients sont mis en contact les uns avec les autres en utilisant un réacteur muni d'un agitateur, à une température comprise entre la température ambiante et une température inférieure aux points d'ébullition de l'halogénure de titane et du solvant organique. Le temps de contact n'est pas ici spécifiquement limité, mais de façon générale il est compris entre une minute et 100 heures, de préférence entre 10 minutes et 10 heures.

Dans le second procédé fourni selon l'invention, le sel d'acide gras de magnésium et le composé donneur d'électrons sont mis en contact l'un avec l'autre en présence d'un solvant organique afin de former un produit mixte et de former ensuite un produit mixte solide par élimination du solvant du produit mixte. En conséquence, le produit mixte ainsi formé est essentiellement une suspension du produit mixte solide dans le solvant.

Dans le premier et le troisième procédés fournis par l'invention, le produit de co-pulvérisation ou le produit mixte formé par co-pulvérisation ou mélange du sel d'acide gras de magnésium et du composé donneur d'électrons, forme essentiellement un produit de co-pulvérisation solide ou un produit mixte solide.

Le solvant organique utilisé dans le second procédé fourni selon l'invention peut être choisi parmi l'un quelconque des composés organiques qui sont liquides à 10 °C à la pression atmosphérique, de préférence parmi des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ayant de 5 à 10 atomes de carbone. Comme exemples spécifiques de solvants organiques, on citera le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le benzène, le toluène et similaires.

Dans le troisième procédé fourni selon l'invention, le sel d'acide gras de magnésium, le composé donneur d'électrons et l'halogénure de titane sont généralement suffisamment mis en contact par un simple mélange les uns avec les autres grâce à un dispositif approprié tel qu'une agitation à une température comprise entre la température ambiante et une température inférieure au point d'ébullition de l'halogénure de titane utilisé, de préférence entre 20 et 100 °C, sans avoir besoin de mélanger en présence d'un solvant quelconque ou de co-pulvériser les ingrédients. Le temps de contact n'est pas ici spécifiquement limité dans la mesure où le sel d'acide gras de magnésium, le composé donneur d'électrons et le composé de titane peuvent réagir suffisamment les uns avec les autres, mais il est généralement compris entre 10 minutes et 10 heures. C'est ainsi que trois ingrédients tels que ci-dessus peuvent être mis en contact les uns avec les autres par de simples procédés dans des conditions extrêmement modérées.

Le produit de co-pulvérisation solide ou le produit mixte solide dans les procédés fournis selon l'invention est mis en contact avec l'halogénure de titane en utilisant un réacteur muni d'un agitateur généralement à une température comprise entre la température ambiante et une température infé-

rieure au point d'ébullition de l'halogénure de titane, de préférence entre 20 et 100 °C. Le temps de contact n'est pas spécifiquement limité ici dans la mesure où le produit de copulvérisation solide ou le produit mixte solide peut réagir suffisamment avec l'halogénure de titane, mais il est généralement de l'ordre de 10 minutes à 10 heures.

Un produit final obtenu par les procédés selon l'invention comme décrit ci-dessus peut être lavé avec un solvant organique inerte, le lavage étant considéré comme suffisant lorsqu'on ne détecte plus d'atome d'halogène dans le solvant de lavage. Puis, un produit résultant ainsi lavé est soumis à une opération de séparation solide-liquide pour un séchage, ou une quantité appropriée de solvant organique inerte est alors ajoutée au produit résultant afin de former une suspension utilisable directement comme constituant catalyseur dans la polymérisation d'oléfines conformément à l'invention.

Tous les modes opératoires décrits ci-dessus dans les procédés de l'invention sont de préférence exécutés en l'absence d'oxygène, d'eau, etc.

Le constituant catalyseur ainsi obtenu est combiné avec un composé d'organo-aluminium de manière à former un catalyseur pour la polymérisation d'oléfines. Le composé d'organo-aluminium est utilisé dans un rapport molaire de 1 à 1 000, de préférence de 1 à 300 par atome de titane dans le constituant catalyseur. Dans la polymérisation des oléfines, un troisième ingrédient tel qu'un composé donneur d'électrons peut être ajouté.

La polymérisation des oléfines peut être effectuée en présence, ou en l'absence d'un solvant organique et on peut utiliser des monomères d'oléfines à l'état gazeux ou liquide.

La température de polymérisation est inférieure à 200 °C, de préférence inférieure à 100 °C, et la pression manométrique de polymérisation est inférieure à 98×10^5 Pa, de préférence inférieure à 49×10^5 Pa.

Comme exemples d'oléfines homopolymérisées ou copolymérisées en utilisant le constituant catalyseur préparé par

le procédé de l'invention, on citera l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 4-méthyl-1-pentène, et similaires.

Les exemples et exemples comparatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention, sans toutefois vouloir la limiter en aucune façon.

Exemple 1

(Préparation d'un constituant catalyseur)

Dans la cuve d'un broyeur à vibrations de 1,2 l dont les trois cinquièmes du volume sont remplis de billes (d'acier) inoxydables d'un diamètre de 15 mm, on charge 30 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination de stéarate de magnésium commercial à 70 °C pendant 5 heures sous vide, et 6,3 g de benzoate d'éthyle, pour une co-pulvérisation sous atmosphère d'azote à la température ambiante pendant 20 heures, à un nombre de vibrations de 1460 vibrations/minute et une amplitude de vibration de 3,5 mm. Dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, dont l'air a été remplacé par de l'azote, on charge 50 ml de tétrachlorure de titane et 10 g du produit de co-pulvérisation solide et on fait réagir en agitant à 65 °C pendant 2 heures. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante. On lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne puisse plus détecter de chlore dans le n-heptane déjà utilisé pour le lavage et on obtient un constituant catalyseur. On soumet le constituant catalyseur ainsi obtenu à une opération de séparation solide-liquide, après quoi la teneur en titane dans les solides ainsi séparés atteint 2,35 % en poids.

Polymérisation du propylène :

Dans un autoclave de 1,5 litre, équipé d'un agitateur, dont on a soigneusement remplacé l'air par de l'azote, on charge sous atmosphère d'azote 500 ml de n-heptane anhydre, 109 mg de triéthyl aluminium, 0,92 mg en titane du constituant catalyseur obtenu comme ci-dessus et 35 mg de p-toluate d'éthyle. Puis on chauffe le mélange résultant à 60 °C et on procède à une polymérisation de propylène sous une pression mano-

métrique de 392 x 10^3 Pa pendant 2 heures en introduisant du gaz de propylène. Lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on recueille le polymère solide ainsi obtenu par filtration et on sèche en chauffant à 80 °C sous pression réduite. D'autre part, on concentre le filtrat pour obtenir du polymère soluble dans le solvant utilisé pour la polymérisation.

La quantité de polymère soluble dans le solvant utilisé dans la polymérisation est représentée par (A) et la quantité de polymère solide obtenu comme ci-dessus est représentée par (B). On soumet le polymère solide à une extraction avec du n-heptane à l'ébullition pendant 6 heures pour obtenir un polymère insoluble dans le n-heptane bouillant, dont la quantité est représentée par (C). L'activité de polymérisation (D) par unité de poids du constituant catalyseur est représentée par la formule

$$D = \frac{/(A) + (B)/ \quad (g)}{\text{Quantité de constituant catalyseur (g)}}$$

et le rendement (E) en polymère cristallin est représenté par la formule

$$(E) = \frac{(C)}{(B)} \times 100\ \%$$

De plus, le rendement total (F) en polymère cristallin est représenté par la formule

$$(F) = \frac{(C)}{(A) + (B)} \times 100\ \%$$

La teneur en chlore dans le polymère produit est représentée par (G).

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 2

On répète le procédé de l'exemple 1 pour la préparation du constituant catalyseur, si ce n'est qu'on co-pulvérise le stéarate de magnésium avec du benzoate d'éthyle pendant 40 heures pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en

titane dans les solides séparés est de 2,42 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 1, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 0,88 mg en titane. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple de comparaison 1

Dans un ballon rond de 200 ml, on charge sous atmosphère d'azote 14,2 g d'acétate de magnésium anhydre, 40,8 g de triisopropoxyde d'aluminium et 50 ml de décaline et on mélange en agitant pendant 10 heures à une température de 170 à 230 °C. Après avoir chassé le solvant, on sèche le mélange réactionnel résultant sous pression réduite pour obtenir une poudre solide brute. On lave la poudre solide brute ainsi obtenue avec 10 fois 100 ml de n-heptane anhydre. Puis on chasse le solvant et on récupère une poudre solide lavée qu'on sèche sous pression réduite pour obtenir une poudre solide finale à laquelle on ajoute 80 ml de tétrachlorure de titane et on mélange en agitant pendant 2 heures à 150 °C. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante. On lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de chlore dans le n-heptane utilisé pour le lavage pour achever l'opération de lavage et obtenir un constituant catalyseur. On soumet le constituant catalyseur ainsi obtenu à une opération de séparation solide-liquide dont le résultat se traduit par une teneur en titane dans les solides ainsi séparés de 12,2 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 1, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,35 mg en titane. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le tableau 1. On voit d'après ces résultats que le polymère produit n'est pas obtenu pratiquement en une quantité suffisante pour en déterminer les caractéristiques de polymérisation.

Exemple 3

On répète le procédé de l'exemple 1 pour la préparation du constituant catalyseur, si ce n'est qu'on calcine du stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 5 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,46 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise 13,7 mg de triéthyl aluminium et 1,18 mg en titane du constituant catalyseur et qu'on n'utilise pas de p-toluate d'éthyle. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 4

On répète le procédé de l'exemple 3 pour la préparation du constituant catalyseur, si ce n'est qu'on fond le stéarate de magnésium commercial à une température supérieure à 130 °C et on le refroidit pour obtenir un produit solide. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,53 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu, est ajouté en une quantité de 1,09 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 5

On répète le procédé de l'exemple 3 pour la préparation du constituant catalyseur, si ce n'est qu'on calcine le stéarate de magnésium commercial en agitant à 110 °C pendant 5 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,13 % en poids.

Exemple 6

On répète le procédé de l'exemple 3, si ce n'est qu'on ajoute 7,6 g de benzoate d'éthyle pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,27 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant

catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,28 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 7

On répète le procédé de l'exemple 3, si ce n'est qu'on utilise 5,3 g de benzoate d'éthyle pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,28 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,10 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 8

On répète le procédé de l'exemple 6, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on remplace le stéarate de magnésium par un octanoate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un octanoate de magnésium commercial à 150 °C pendant 7 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,54 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,20mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 9

On répète le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on remplace le stéarate de magnésium par un laurate de magnésium prétraité, préparé par calcination de laurate de magnésium commercial à 50 °C pendant 5 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,58 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,31 mg en titane. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés

dans le Tableau 1.

Exemple 10

On répète le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur, on remplace le stéarate de magnésium par un décanoate de magnésium prétraité, préparé par calcination de décanoate de magnésium commercial à 50 °C pendant 5 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,31 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi préparé est ajouté en une quantité de 1,34 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 11

On répète le procédé de l'exemple 4, si ce n'est que le produit de co-pulvérisation solide est mis en contact avec le tétrachlorure de titane à 55 °C pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,32 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,07 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 12

On répète le procédé de l'exemple 4, si ce n'est que le produit de co-pulvérisation solide est mis en contact avec du tétrachlorure de titane à 75 °C pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,22 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,12 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 13

On répète le procédé de l'exemple 4, si ce n'est que le produit de co-pulvérisation solide est mis en contact avec du tétrachlorure de titane pendant 3 heures pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,46 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,03 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 14

On répète le procédé de l'exemple 8, si ce n'est qu'on utilise 12,8 g de benzoate d'éthyle pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,41 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,13 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 15

On répète le procédé de l'exemple 4, si ce n'est qu'on remplace le benzoate d'éthyle par 7,6 g de p-anisate d'éthyle pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,61 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 0,98 mg en titane. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 16

On répète le procédé de l'exemple 4, si ce n'est qu'on remplace le benzoate d'éthyle par 6,9 g de p-toluate d'éthyle pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,72 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant

catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 0,89 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 17

On répète le procédé de l'exemple 4, si ce n'est qu'on co-pulvérise le stéarate de magnésium avec du benzoate d'éthyle à une température proche de 0 °C pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,21 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 1,20 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple de comparaison 2

On répète le procédé de l'exemple 1, si ce n'est qu'on remplace le stéarate de magnésium prétraité par 30 g d'un chlorure de magnésium anhydre commercial auquel on ajoute 9,5g de benzoate d'éthyle de manière à préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides séparés est de 1,30 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 3, si ce n'est que le constituant catalyseur ainsi obtenu est ajouté en une quantité de 0,68 mg en titane. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 18

(Préparation d'un constituant catalyseur)

Dans la cuve d'un broyeur à vibrations d'un litre dont les trois cinquièmes du volume total sont remplis de billes d'acier inoxydables ayant un diamètre de 15 mm, on charge sous atmosphère d'azote 25 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide, 6,3 g de benzoate d'éthyle et 10,4 g de tétrachlorure de titane, pour une co-pulvérisation à la température ambiante pendant 20 heures à un nombre de vi-

brations de 1460 vibrations/minute et à une amplitude de vibration de 3,5 mm. Dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, dont on a remplacé l'air par de l'azote, on charge 10 g du produit de co-pulvérisation qu'on lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de chlore dans le n-heptane ayant servi au lavage, pour achever l'opération de lavage et obtenir un constituant catalyseur. On soumet le constituant catalyseur ainsi obtenu à une opération de séparation solide-liquide dont le résultat se traduit par une teneur en titane dans les solides ainsi séparés de 3,82 % en poids.

Polymérisation du propylène :

Dans un autoclave d'un litre et demi, équipé d'un agitateur, dont l'air a été soigneusement remplacé par de l'azote, on charge sous atmosphère d'azote 500 ml de n-heptane anhydre, 27,3 mg de triéthyl aluminium et 2, 28 mg en titane du constituant catalyseur obtenu comme ci-dessus. Après quoi, on chauffe le mélange résultant à 60 °C et on procède à une polymérisation de propylène sous une pression manométrique de 393×10^3 Pa pendant 2 heures en introduisant dans l'autoclave du gaz de propylène. Lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on recueille le polymère solide ainsi obtenu par filtration et on sèche en chauffant à 80 °C sous pression réduite. D'autre part, on concentre le filtrat pour obtenir le polymère soluble dans le solvant utilisé dans la polymérisation. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 19

(Préparation d'un constituant catalyseur)

Dans la cuve d'un broyeur à vibrations de 1,2 litre, dont les trois cinquièmes du volume total sont remplis de billes d'acier inoxydables ayant un diamètre de 15 mm, on charge sous atmosphère d'azote 25 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination de stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide et 10,4 g de tétrachlorure de titane, pour un traitement de co-pulvérisation à la température ambiante pendant 20 heures à un nombre de vi-

brations de 1460 vibrations/minute et à une amplitude de vibration de 3,5 mm. Dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, dont l'air a été remplacé par de l'azote, on charge 10 g du produit de co-pulvérisation, 1,68 g de benzoate d'éthyle et 50 ml de toluène qu'on fait réagir en agitant à 65 °C pendant 2 heures. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante. On lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne décele plus de chlore dans le n-heptane déjà utilisé pour le lavage, pour achever l'opération de lavage et obtenir un constituant catalyseur. Le constituant catalyseur ainsi obtenu est soumis à une opération de séparation solide-liquide dont le résultat se traduit par une teneur en titane dans les solides ainsi obtenus de 3,61 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 18.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 20

On répète le procédé de l'exemple 18, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur la température de co-pulvérisation est de 0 °C. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,85 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 18.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 21

On répète le procédé de l'exemple 18, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on utilise 25 g d'un octanoate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un octanoate de magnésium commercial à 70 °C pendant 7 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides séparés est de 3,50 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète égale-

ment le procédé de l'exemple 18.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Exemples	Ex1	"2	"3	"4	"5	"6	"7	"8	"9	"10	"11
Quantité de polymère soluble dans le solvant utilisé dans la polymérisation (A) g	4	4	4	4	6	4	6	5	5	5	5
Quantité de polymère solide (B) g	129	133	159	185	248	193	226	175	184	198	189
Quantité de polymère insoluble dans le n-heptane bouillant (C) g	127	131	153	178	241	185	217	168	177	190	183
Activité de polymérisation par unité de poids de constituant catalyseur (D)	3 400	3 800	3 400	4 400	4 100	3 500	4 800	3 800	3 700	3 500	4 200
Rendement en polymère cristallin (E) (%)	98,8	98,5	96,1	96,4	97,0	96,0	95,9	96,2	96,0	96,0	96,8
Rendement total en polymère cristallin (F) (%)	95,8	95,6	93,8	94,1	94,8	94,1	93,5	93,5	93,6	93,7	94,4
Teneur en chlore dans le polymère produit (G) ppm	147	132	147	114	122	143	104	132	135	143	119

2518552

TABLEAU 1 (suite)

Exemples	" 12	" 13	" 14	" 15	" 16	" 17	" 18	" 19	" 20	" 21	Ex.de comparaison	" 2
Quantité de polymère soluble dans le solvant utilisé dans la polymérisation (A) g	5	5	4	4	3	6	5,2	6,3	7,8	5,3	-	4
Quantité de polymère solide (B) g	197	192	160	169	154	211	181	190	256	191	2	148
Quantité de polymère insoluble dans le n-heptane bouillant (C) g)	190	186	155	163	148	205	174	183	246	183	-	141
Activité de polymérisation par unité de poids de constituant catalyseur (D)	4000	4700	3500	4600	4800	4000	3120	3110	3300	3015	-	2900
Rendement en polymère cristallin (E) (%)	96,5	96,7	96,9	96,3	96,1	97,0	96,1	96,3	96,1	95,8	-	95,5
Rendement total en polymère cristallin (F) (%)	94,2	94,3	94,5	94,3	94,1	94,4	93,4	93,2	93,3	93,2	-	93,0
Teneur en chlore dans le polymère produit (G) ppm	125	106	143	109	104	125	163	164	155	169	-	228

2518552

Exemple 22

(Préparation d'un constituant catalyseur)

Dans un réacteur en verre de 300 ml, on charge sous atmosphère d'azote 60 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide, 15,8 g de benzoate d'éthyle et 135 ml de n-heptane et on mélange en agitant pendant 1 heure à la température ambiante, après quoi on sèche sous pression réduite pour obtenir un produit mixte solide. Dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, dont on a remplacé l'air par de l'azote, on charge 50ml de tétrachlorure de titane et 10 g du produit mixte solide et on fait réagir en agitant à 65 °C pendant 2 heures. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel à 45 °C et on laisse au repos pour séparer par décantation le liquide surnageant résultant. On lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de chlore dans le n-heptane utilisé pour le lavage, pour achever le lavage et obtenir un constituant catalyseur. On soumet le constituant catalyseur ainsi obtenu à une opération de séparation solide-liquide dont le résultat se traduit par une teneur en titane dans les solides ainsi séparés de 2,64 % en poids.

Polymérisation du propylène

Dans un autoclave d'un litre et demi, équipé d'un agitateur, dont l'air a été soigneusement remplacé par de l'azote, on charge sous atmosphère d'azote 500 ml de n-heptane anhydre, 13,6 mg de triéthyl aluminium et 1,41 mg en titane du constituant catalyseur obtenu ci-dessus. Puis on chauffe le mélange réactionnel à 60 °C et on procède à une polymérisation de propylène sous une pression manométrique de 392×10^3 Pa pendant 2 heures en introduisant du gaz de propylène. Lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on recueille le polymère solide ainsi obtenu par filtration et on sèche en chauffant à 80 °C sous pression réduite.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le

Tableau 2.

Exemple 23

On répète le procédé de l'exemple 22, si ce n'est que pour la polymérisation du propylène on charge dans le réacteur 108,8 mg de triéthyl aluminium, 44,8 mg de p-toluate d'éthyle et 1,13 mg en titane du constituant catalyseur ainsi obtenu. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 24

Dans un réacteur en verre de 300 ml, on charge sous atmosphère d'azote 20 g de stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide, 3,3 g de benzoate d'éthyle et 47 ml de n-pentane et on mélange en agitant pendant 1 heure à la température ambiante, puis on chauffe à 40 °C pour éliminer le solvant afin d'obtenir un produit solide mixte. Dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, dont l'air a été remplacé par de l'azote, on charge 50 ml de tétrachlorure de titane et 10 g du produit mixte solide et on fait réagir à 65 °C pendant 2 heures. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel à 45 °C et on laisse au repos pour séparer par décantation le liquide surnageant résultant. On lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de chlore dans le n-heptane utilisé pour le lavage afin d'achever le lavage et d'obtenir un constituant catalyseur. On soumet le constituant catalyseur ainsi obtenu à une opération de séparation solide-liquide dont le résultat se traduit par une teneur en titane dans les solides ainsi séparés de 2,37 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète le procédé de l'exemple 22.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 25

On répète le procédé de l'exemple 22, si ce n'est qu'on fait réagir le produit solide mixte avec du tétrachlorure de titane à 50 °C. La teneur en titane dans les solides sépa-

res est de 2,32 % en poids. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 26

On répète le procédé de l'exemple 22, si ce n'est qu'on fait réagir le produit solide mixte avec du tétrachlorure de titane à 80 °C. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,47 % en poids. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 27

On répète le procédé de l'exemple 22, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on utilise 30 g du stéarate de magnésium prétraité, 5,7 g de benzoate d'éthyle et 70 ml de n-heptane. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,44 % en poids. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 28

On répète le procédé de l'exemple 22, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on utilise 20 g d'un octanoate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un octanoate de magnésium commercial à 70 °C pendant 7 heures sous vide, 7,5 ml de benzoate d'éthyle et 45 ml de n-heptane. La teneur en titane dans les solides séparés est de 2,63 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 22, si ce n'est qu'on ajoute 108,8 mg de triéthyl aluminium, 39,2 mg de p-toluate d'éthyle et 0,91 mg en titane de constituant catalyseur. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 29

(Préparation d'un constituant catalyseur)

Dans un réacteur en verre de 200 ml, on charge sous atmosphère d'azote 10 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide, 1,6 ml de benzoate d'éthyle, 30 ml de tétrachlorure de titane et 20 ml de toluène, puis on fait réagir en agitant à 65 °C pendant 2 heures. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le mélange réac-

tionnel à 45 °C et on laisse au repos pour séparer par décantation le liquide surnageant résultant. On lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne décèle plus de chlore dans le n-heptane utilisé pour le lavage pour achever l'opération de lavage et obtenir un constituant catalyseur. On soumet le constituant catalyseur ainsi obtenu à une opération de séparation solide-liquide dont le résultat se traduit par une teneur en titane dans les solides séparés de 2,82 % en poids.

Polymérisation du propylène :

Dans un autoclave de 1,5 litre, équipé d'un agitateur, dont l'air a été soigneusement remplacé par de l'azote, on charge sous atmosphère d'azote 500 ml de n-heptane anhydre, 13,6 mg de triéthyl aluminium et 1,14 mg en titane du constituant catalyseur obtenu ci-dessus. Après quoi, on chauffe le mélange résultant à 60 °C et on procède à une polymérisation de propylène sous une pression manométrique de 392×10^3 Pa pendant 2 heures en introduisant du gaz de propylène dans l'autoclave. Lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on recueille le polymère solide ainsi obtenu par filtration et on sèche en chauffant à 80 °C sous pression réduite.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 30

On répète le procédé de l'exemple 29, si ce n'est qu'on utilise 2,0 ml de benzoate d'éthyle pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,42 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète le procédé de l'exemple 29. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 31

On répète le procédé de l'exemple 29, si ce n'est que pour obtenir un constituant catalyseur la température de réaction est de 75 °C. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,79 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète le procédé de l'exemple 29. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 32

On répète le procédé de l'exemple 29, si ce n'est que pour obtenir un constituant catalyseur, on utilise 10 g d'un octanoate de magnésium prétraité, préparé en calcinant un octanoate de magnésium du commerce à 70 °C pendant 7 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,71 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète le procédé de l'exemple 29. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Exemples	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Quantité de polymère soluble dans le solvant utilisé dans la polymérisation (A) g	4,0	1,6	5,7	5,5	5,8	4,6	3,9	3,0	3,0	3,9	2,8
Quantité de polymère solide (B) g	165	135	280	181	226	169	145	130	143	125	131
Quantité de polymère insoluble dans le n-heptane bouillant (C) g	158,5	131	268	174	218	162	140	124	136	120	125
Activité de polymérisation par unité de poids de constituant catalyseur (D)	3164	3191	4802	3069	4061	3004	4303	3290	3100	3150	3180
Rendement en polymère cristallin (E) (%)	96,1	97,0	95,6	96,1	96,5	95,9	96,5	95,4	95,1	96,0	95,4
Rendement total en polymère cristallin (F) (%)	93,8	95,9	93,3	94,0	94,0	93,3	94,0	93,2	93,2	93,1	93,4
Teneur en chlore dans le polymère produit (G) ppm	158	157	104	163	123	166	118	155	165	162	160

2518552

Exemple 33

(Préparation d'un constituant catalyseur)

Dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un agitateur, dont on a remplacé l'air par de l'azote, on charge 10 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'un stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide, 1,6 ml de benzoate d'éthyle et 50 ml de tétrachlorure de titane, et on fait réagir pendant 2 heures à 65 °C. Après quoi, on sépare le liquide surnageant résultant par décantation. On lave avec des portions de 100 ml de n-heptane anhydre jusqu'à ce qu'on ne décèle plus de chlore dans le n-heptane utilisé pour le lavage, pour achever l'opération de lavage et obtenir un constituant catalyseur. On soumet le constituant catalyseur ainsi obtenu à une opération de séparation solide-liquide dont le résultat se traduit par une teneur en titane dans les solides ainsi séparés de 2,42 % en poids.

Polymérisation du propylène :

Dans un autoclave de 1,5 litre équipé d'un agitateur, dont l'air a été soigneusement remplacé par de l'azote, on charge sous atmosphère d'azote 500 ml de n-heptane anhydre, 13,6 mg de triéthyl aluminium et 1,14 mg en titane du constituant catalyseur, puis on chauffe le mélange résultant à 60 °C et on procède à une polymérisation de propylène sous une pression manométrique de 392×10^3 Pa pendant 2 heures en introduisant du gaz de propylène dans l'autoclave. Lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on recueille le polymère solide ainsi obtenu par filtration et on sèche en chauffant à 80 °C sous pression réduite.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

Exemple 34

On répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on utilise 1,3 ml de benzoate d'éthyle. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,62 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète le pro-

cédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on utilise 108,8 mg de triéthyl aluminium, 44,9 mg de p-toluate d'éthyle et 0,92 mg en titane du constituant catalyseur.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

Exemple 35

On répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur, on utilise 1,0 ml de benzoate d'éthyle. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,57 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on utilise 108,8 mg de triéthyl aluminium, 44,9 mg de p-toluate d'éthyle et 0,91 mg en titane du constituant catalyseur.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

Exemple 36

On répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on utilise 10 g d'un octanoate de magnésium prétraité, préparé par calcination d'octonoate de magnésium commercial à 70 °C pendant 7 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,88 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on utilise 108,8 mg de triéthyl aluminium, 52,3 mg de p-toluate d'éthyle et 0,91 mg en titane du constituant catalyseur.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

Exemple 37

On répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur on utilise 10 g d'un laurate de magnésium prétraité. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,21 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on utilise 54,4 mg de triéthyl aluminium, 22,5 mg de p-toluate d'éthyle et 0,45 mg

en titane de constituant catalyseur.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

Exemple 38

On répète le processus de l'exemple 33, si ce n'est que pour préparer un constituant catalyseur, on utilise 10 g d'un décanoate de magnésium prétraité, préparé par calcination de décanoate de magnésium commercial à 70 °C pendant 7 heures sous vide. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,22 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on utilise 108,8 mg de triéthyl aluminium, 52,3 mg de p-toluate d'éthyle et 0,91 mg en titane du constituant catalyseur.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

Exemple 39

On répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on charge 10 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination de stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide, dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un agitateur, dont on a soigneusement remplacé l'air par de l'azote. On y ajoute 1,6 ml de benzoate d'éthyle et on mélange en agitant pendant 30 minutes à la température ambiante, après quoi on ajoute 50 ml de tétrachlorure de titane qu'on fait réagir en agitant à 65 °C pendant 2 heures pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,38 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 33.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

Exemple 40

On répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on charge 1,6 ml de benzoate d'éthyle dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un agitateur, dont on a soigneusement rem-

placé l'air par de l'azote. Puis on y ajoute 50 ml de tétrachlorure de titane et on mélange en agitant pendant 30 minutes à la température ambiante, après quoi on ajoute un stéarate de magnésium prétraité préparé par calcination de stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide et on fait réagir en agitant à 65 °C pendant 2 heures pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,39 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 33.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

EXEMPLE 41

On répète le procédé de l'exemple 33, si ce n'est qu'on charge 50 ml de tétrachlorure de titane dans un ballon rond de 200 ml équipé d'un agitateur, dont on a soigneusement remplacé l'air par de l'azote. Puis on ajoute 10 g d'un stéarate de magnésium prétraité, préparé par calcination de stéarate de magnésium commercial à 110 °C pendant 7 heures sous vide et on mélange en agitant pendant 30 minutes à la température ambiante, après quoi on ajoute 1,6 ml de benzoate d'éthyle et on fait réagir en agitant à 65 °C pendant 2 heures pour préparer un constituant catalyseur. La teneur en titane dans les solides ainsi séparés est de 2,36 % en poids.

Pour la polymérisation du propylène, on répète également le procédé de l'exemple 33. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

Exemples	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Quantité de polymère soluble dans le solvant utilisé dans la polymérisation (A) g	2,6	4,4	2,7	2,4	2,2	1,5	2,8	3,0	2,7
Quantité de polymère solide (B) g	145	206	203	126	95	131	148	150	146
Quantité de polymère insoluble dans le n-heptane bouillant (C) g	140	196	191	122	92	127	143	145	141
Activité de polymérisation par unité de poids de constituant catalyseur (D)	3119	6013	5775	4042	4730	3230	3148	3208	3079
Rendement en polymère cristallin (E) (%)	96,7	95,0	94,2	96,5	96,5	97,2	96,6	96,7	96,6
Rendement total en polymère cristallin (F) (%)	94,9	93,0	93,0	94,7	94,3	96,1	95,0	94,8	94,7
Teneur en chlore dans le polymère produit (G) ppm	160	83	87	126	108	158	159	156	162

2518552

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour la préparation d'un constituant catalyseur pour la polymérisation des oléfines, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact (a) un sel d'acide gras de magnésium, (b) un composé donneur d'électrons, et (c) un halogénure de titane de formule TiX_4 dans laquelle X représente un atome d'halogène, les trois ingrédients (a), (b), et (c) étant mélangés simultanément en l'absence de tout solvant ou deux quelconques des ingrédients choisis parmi les trois ingrédients (a), (b), et (c) étant mélangés l'un avec l'autre en l'absence de tout solvant pour former un produit mixte, lequel est alors mélangé avec l'ingrédient résiduel, le produit mixte formé par le mélange du sel d'acide gras de magnésium avec le composé donneur d'électrons formant essentiellement un produit mixte solide.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel d'acide gras de magnésium est un sel d'acide gras saturé de magnésium et, en particulier, le stéarate de magnésium, l'octanoate de magnésium, le décanoate de magnésium ou le laurate de magnésium.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé donneur d'électrons est un ester d'acide carboxylique aromatique, en particulier le benzoate d'éthyle, le p-anisate d'éthyle et le p-toluate d'éthyle.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'halogénure de titane est le tétrachlorure de titane.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé donneur d'électrons est utilisé en une quantité comprise entre 0,1 et 5 moles de préférence entre 0,3 et 2 moles, par mole du sel d'acide gras de magnésium.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise l'halogénure de titane en une quantité supérieure à 0,01 mole, de préférence supérieure à une mole, par mole du sel d'acide gras de magnésium.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les deux ingrédients choisis sont le sel d'acide

gras de magnésium et le composé donneur d'électrons, et l'ingrédient résiduel est l'halogénure de titane.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les deux ingrédients choisis sont le composé donneur d'électrons et l'halogénure de titane et l'ingrédient résiduel est le sel d'acide gras de magnésium.

9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les deux ingrédients choisis sont l'halogénure de titane et le sel d'acide gras de magnésium, et l'ingrédient résiduel est le composé donneur d'électrons.

10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit mixte solide est mis en contact avec l'halogénure de titane à une température comprise entre la température ambiante et une température inférieure au point d'ébullition de l'halogénure de titane, de préférence comprise entre 20 et 100°C, pendant une période de temps de l'ordre de 10 minutes à 10 heures.