

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 02865

(54) Nouveau catalyseur à base d'un alkylmagnésium, d'un organosilane et d'un composé de titane, son procédé de production et son application à la polymérisation d'oléfines.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 F 4/64, 10/00.

(22) Date de dépôt..... 22 février 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 23 février 1981, n° 06/237 297.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 27-8-1982.

(71) Déposant : Société dite : ACC CHEMICAL COMPANY et Société dite : GETTY CHEMICAL COMPANY, exerçant leur activité en association sous le nom de CEMPLEX COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Robert Alexander Dombro.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention propose, selon l'une de ses particularités, un catalyseur et un procédé nouveaux ayant pour caractéristiques essentielles que le catalyseur peut être adapté à des procédés à basse pression, en phase
5 vapeur, sous forme de solutions ou notamment sous la forme de particules. Lorsqu'ils sont utilisés dans un procédé continu de polymérisation d'éthylène sous la forme de particules, ces catalyseurs produisent des résines à haut indice de fusion (bas poids moléculaire), à faible
10 valeur Rd (distribution étroite de poids moléculaire) et un gain de poids par gonflement extrêmement faible. Ces résines conviennent particulièrement à des applications de moulage par injection et de moulage centrifuge.

Les catalyseurs de l'invention ont une plus
15 grande activité que des catalyseurs de Ziegler classiques à cause de l'association, du type et des concentrations remarquables des composants du catalyseur dont chacun est essentiel à la performance du catalyseur dans des procédés de polymérisation en solution, en phase gazeuse et sous
20 une forme spéciale en particules. Les propriétés rhéologiques de la résine polyéthylénique produite par ces catalyseurs montrent qu'ils sont particulièrement adaptés à des applications de moulage par injection et de moulage centrifuge.

L'invention a trait à des catalyseurs perfectionnés du type fixé sur un support pour la polymérisation d'olé-
25 fines, notamment d'éthylène, ou pour la copolymérisation d'oléfines, notamment d'éthylène avec le propylène, le 1-butène, le 1-hexène ou le 1-octène. Le catalyseur est
30 préparé par l'un ou l'autre de deux procédés.

Procédé A (préconisé) : Faire réagir successivement :

- (1) un support poreux avec un composé d'alkylmagnésium ;
- (2) le produit de (1) avec un hydrocarbyloxyhydrocarbyl-
silane ; (3) le produit de (2) avec un ou plusieurs
35 composés de titane qui contiennent un halogénure. Le catalyseur solide ainsi obtenu est activé avec un cocatalyseur qui est un alkyllithium, un alkylmagnésium, un alkylaluminium, un halogénure d'alkylaluminium, un alkylzinc

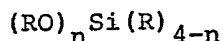
ou l'hydrogène. L'activation peut être effectuée à l'extérieur ou à l'intérieur du réacteur de polymérisation.

Procédé B : faire réagir successivement : (1) un support poreux avec un composé d'alkylmagnésium ; (2) le produit de (1) est ensuite amené à réagir avec le produit de réaction d'un hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane et d'un ou plusieurs composés de titane qui contiennent un halogénure. Le produit solide obtenu est ensuite activé comme décrit sous le titre Procédé A.

Le support poreux est choisi dans le groupe comprenant l'alumine, la silice, la magnésie, la zircone, ou des associations de ces oxydes, telles qu'un xérocogel zircone-silice. Le support préféré est l'alumine ou la silice. Les supports peuvent être calcinés à 538-982°C, de préférence à 704°C.

Les composés d'alkylmagnésium amenés à réagir avec le support sont essentiellement dépourvus d'aluminium-alkyle et sont représentés par la formule générale $M'R_2$ dans laquelle M' est le magnésium et R est l'hydrogène ou un radical hydrocarbyle. Les composés que l'on apprécie sont des dialkylmagnésiums (1 à 20 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle) tels que le diméthylmagnésium, l'éthyl-n-butylmagnésium ou le di-n-hexylmagnésium. Le dialkylmagnésium est tout d'abord amené à réagir avec le support poreux à une concentration égale ou inférieure à la concentration des groupes hydroxyle de surface du support calciné. Une concentration en dialkylmagnésium égale à environ 90-100 % de la concentration en groupes hydroxyle du support est appréciée. La réaction est normalement, mais non nécessairement, conduite en suspension dans un hydrocarbure à des températures allant de la température ambiante à environ 150°C, mais d'ordinaire à 90-100°C.

L'hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane est représenté par la formule :



dans laquelle les groupes R peuvent être égaux ou différents et représentent des radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, alkaryle ou aralkyle en C_1 à C_{20} et n est un nombre entier de 1 à 4. Des composés convenables sont l'éthoxy-
5 triméthylsilane, le diéthoxydiméthylsilane, le triéthoxyméthylsilane, le tétraéthoxysilane, le méthoxytriphenylsilane, le phénoxytriméthylsilane, le dibutoxydicyclopentylsilane, etc. Le support poreux traité avec un composé
10 organométallique est normalement traité avec le composé de silane à des températures de 90 à 100°C, habituellement mais non nécessairement en suspension dans un hydrocarbure.

Les composés de titane ayant réagi avec le produit ci-dessus sont des halogénures ou des oxyhalogénures. Des exemples de ces composés comprennent le tétrachlorure
15 de titane, l'oxydichlorure de titane, etc., le composé préféré étant le tétrachlorure de titane. Le composé de titane est amené à réagir avec le composite, formé du support poreux, de l'alkylmagnésium et du composé de
20 silane, ordinairement mais non nécessairement en suspension dans un hydrocarbure à des températures comprises dans la plage de 90 à 150°C, notamment dans la plage de 90 à 100°C.

Finalement, tous les composants n'ayant pas réagi et les sous-produits éventuels sont de préférence éliminés
25 par lavage à l'aide d'un hydrocarbure anhydre ou par fluidisation dans un gaz inerte anhydre à des températures allant jusqu'à environ 150°C, mais de préférence à des températures inférieures à 100°C.

La quantité de composé de titane utilisée dans
30 le procédé de la présente invention se situe avantageusement dans la plage de 0,1 à 8,0 % en poids sur la base du poids de la matière de support et de préférence dans la plage de 1,0 à 6,0 % en poids. Le composé perfectionné contient un halogénure tel qu'un chlorure.

35 Les catalyseurs perfectionnés préparés conformément à l'invention peuvent être utilisés pour polymériser des 1-oléfines ayant 2 à 8 atomes de carbone et des copolymères desdites oléfines et de 1-oléfines ayant 2 à 20

atomes de carbone dans des procédés en phase liquide ou en phase vapeur. Ces procédés peuvent être discontinus ou continus. Le mode de chargement du catalyseur, de l'oléfine et du solvant éventuel dans le réacteur peut suivre toute
 5 pratique classique applicable à une opération discontinue ou continue.

Les concentrations des composants du catalyseur et les rapports molaires entre ces composants sont des critères de ce système de catalyseur. Cette relation est
 10 exprimée par le rapport molaire suivant :

$$\frac{[M]}{[M'] + n [Si]} = K$$

15

M représente la concentration molaire du métal de transition ci-dessus ; le symbole M' représente la concentration molaire du métal du Groupe IIA ayant réagi avec le support poreux et sa valeur est établie par la concentration en
 20 groupes hydroxyle de surface du support poreux comme exprimé précédemment ; Si représente la concentration molaire de l'hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane ; n est un nombre entier correspondant au nombre de groupes hydrocarbyloxy présents dans le composé de silane ; et K est un nombre
 25 compris entre environ 0,5 et environ 5 dépendant du type de composé de silane utilisé dans la préparation du catalyseur.

L'activation du catalyseur solide est effectuée à l'aide d'un cocatalyseur consistant en un composé organo-
 30 métallique d'hydrogène ou en mélanges de ces composés. On mentionne à titre d'exemples le n-butyllithium, le diéthylmagnésium, le triisobutylaluminium, le chlorure de diéthylaluminium, le diéthylzinc, l'éthylate de diéthylaluminium, etc. Le rapport molaire du cocatalyseur au métal
 35 de transition a une valeur de 0,1:1 à 10:1, de préférence environ 3:1.

De l'éthylène a été polymérisé sous deux ensembles de conditions, en utilisant dans chaque cas du triisobutyl-

aluminium comme cocatalyseur. Les conditions utilisées dans la bouteille sous pression (BP) étaient les suivantes : 500 cm³ de n-heptane comme diluant, éthylène sous pression manométrique de 0,245 MPa chargé à la demande et à environ 5 60°C. Les résultats de ces essais sont reproduits sur le tableau I. Les conditions opératoires sous la forme de particules (FP) étaient les suivantes : 2900 cm³ d'isobutane comme diluant, pression manométrique totale de 3,85 MPa avec de l'éthylène et à une température de 104°C. Les 10 résultats de ces essais sont reproduits sur le tableau II.

Tous les résultats concernant la préparation du catalyseur et les essais sont présentés sur les tableaux I et II. L'abréviation BEM représente l'éthyl-n-butyl-magnésium.

15 Les exemples comparatifs 1 à 6 inclus démontrent qu'en l'absence de certains composants du catalyseur, on obtient des catalyseurs dont la performance est mauvaise en ce qui concerne l'activité et/ou le potentiel d'encrassement du réacteur, déterminé par le pourcentage en poids 20 de résine en flocons.

EXEMPLE 1

Ce catalyseur a été préparé sans utiliser de composé organométallique du Groupe IIA ni de silane.

25 En opérant sous atmosphère d'azote, on mélange 10 g de silice calcinée à 704°C (concentration en groupes hydroxyle de surface, 2,5 mmol/g ; surface spécifique 300 m²/g ; volume des pores déterminé à l'azote, 1,7 cm³/g) avec 50 cm³ de TiCl₄. On agite le mélange et on le chauffe pendant une heure à 125-130°C. On recueille ensuite le 30 produit sous atmosphère d'azote, on le lave au n-hexane pur et on le sèche. Le produit sec final contient 3,5 % en poids de titane.

Une polymérisation d'éthylène dans des conditions BP a montré une activité médiocre de 20 g/g de catalyseur/h. 35

EXEMPLE 2

Un catalyseur similaire a été préparé comme décrit dans l'exemple 1, à la différence que de l'alumine

calcinée à 704°C (concentration en groupes hydroxyle de surface, 0,96 mmole/g ; surface spécifique 200 m²/g ; volume des pores déterminé avec de l'eau, 1,13 cm³/g) a été utilisée à la place de la silice. On a obtenu un produit
5 contenant 3,9 % en poids de titane. Bien que la réactivité de ce catalyseur ait été quatre fois supérieure à celle du catalyseur correspondant à base de silice, son activité a encore été considérée comme basse à 80 g/g de catalyseur/h dans des conditions BP.

10 EXEMPLE 3

Ce catalyseur a été préparé avec un composé organométallique du Groupe IIA mais sans silane.

On a mélangé sous atmosphère d'azote 20 g d'alumine calcinée à 815°C avec 120 cm³ de n-heptane pur.
15 Le mélange a été agité et chauffé au reflux pendant une heure. Sans refroidir, on a ajouté 1,8 cm³ de TiCl₄ et on a chauffé le mélange pendant encore une heure. Le produit a été recueilli, lavé au n-hexane et séché sous atmosphère d'azote. L'analyse a montré la présence de
20 2,8 % en poids de titane. Dans des conditions BP, la réactivité a été médiocre, à 65 g/g de catalyseur/h.

EXEMPLE 4

Ce catalyseur a été préparé avec un silane mais sans composé organométallique du Groupe IIA.

25 En opérant sous atmosphère d'azote, on a mélangé 20 g d'alumine calcinée à 815°C avec 120 cm³ de n-heptane pur. On a ensuite ajouté 2,7 cm³ de diéthoxydiméthylsilane. Le mélange a été agité et chauffé à 90-100°C et maintenu à cette température pendant 0,25 heure. Sans refroidir,
30 on a ajouté 5,5 cm³ de TiCl₄ et on a chauffé le mélange pendant encore une heure. On a traité le produit de la manière usuelle. L'analyse a révélé la présence de 6,6 % en poids de titane et de 7,7 % en poids de chlorure ; le rapport atomique Cl:Ti était égal à 2. Dans des condi-
35 tions BP, le catalyseur a été essentiellement inactif.

EXEMPLE 5

Le catalyseur de cet exemple a été préparé avec un composé organométallique du Groupe IIA et un silane

qui ne portait pas de groupes hydrocarbyloxy.

En opérant sous atmosphère d'azote, on a mélangé 20 g d'alumine calcinée à 815°C avec 120 cm³ de n-heptane pur et 29 cm³ de BEM à 10 % dans le n-heptane. Le mélange a été agité et chauffé au reflux pendant une heure. Le mélange a ensuite été refroidi à environ 50°C et additionné de 2,2 cm³ de tétraméthylsilane et, 0,25 heure plus tard, de 1,8 cm³ de TiCl₄. Là encore, le chauffage a été poursuivi à 90-100°C pendant une heure. Le produit recueilli, lavé et séché, contenait 3,8 % en poids de titane et 7,8 % en poids de chlorure ; rapport atomique Cl:Ti = 3. Dans des conditions BP et en utilisant le triisobutyl-aluminium comme cocatalyseur, aucune activité n'a été détectée.

15 EXEMPLE 6

Aucun support n'a été utilisé dans la préparation de ce catalyseur.

29 cm³ d'une solution à 10 % en poids d'éthyl-n-butylmagnésium ont été mélangés sous atmosphère d'azote avec 120 cm³ de n-heptane pur. On a ajouté ensuite 2,7 cm³ de diéthoxydiméthylsilane, puis on a chauffé la solution au reflux pendant 0,25 heure. On a ajouté lentement à la solution encore chaude 4 cm³ de TiCl₄. Le mélange contenant le produit précipité a été chauffé pendant encore une heure. Le traitement usuel a donné un produit solide contenant 18,1 % en poids de Ti et 49,5 % de chlorure ; rapport atomique Cl:Ti = 4. La réactivité dans des conditions BP a atteint une valeur élevée de 233 g de polyéthylène/g de catalyseur/h. Bien que l'activité ait été élevée, la résine contenait un ensemble de particules de diamètre et de forme désordonnés, allant d'éléments fins à des flocons, avec 28 % en poids de flocons. Ce comportement du catalyseur suggère un haut potentiel d'encrassement du réacteur.

35 Les exemples 7 à 10 inclus de l'invention couvrent le silane du type hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane. Chaque catalyseur a été préparé de la même façon, pour un rapport $\frac{[\text{Ti}]}{[\text{Mg}] + n[\text{Si}]}$ d'environ 1. Les résultats

montrent que tous les catalyseurs, excepté celui de l'exemple 7, ont été environ trois fois plus actifs dans la polymérisation de l'éthylène que le catalyseur témoin des exemples 1-5.

5 EXEMPLE 7

En opérant sous atmosphère d'azote, on a mélangé 20 g d'alumine calcinée à 815°C, contenant 0,96 mmole d'hydroxyle/gramme avec 120 cm³ de n-heptane pur et 29 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane. Le mélange a
10 été chauffé à 90-100°C pendant une heure. Sans refroidir, on a ajouté au mélange 2,5 cm³ d'éthoxytriméthylsilane. Le chauffage a été poursuivi pendant encore 0,25 heure. Toujours sans refroidir, on a ajouté 3,6 cm³ de TiCl₄. Le chauffage a été poursuivi à 90-100°C pendant encore
15 une heure. En opérant sous atmosphère d'azote, on a séparé le produit de la phase liquide et on l'a lavé au n-hexane jusqu'à ce qu'il soit débarrassé des ingrédients n'ayant pas réagi ou des sous-produits. Le solvant de lavage a été récupéré par entraînement à l'azote au-dessous de
20 100°C. Le produit sec final contenait 5,8 % en poids de titane et 9,0 % en poids de chlorure ; rapport atomique Cl:Ti = 2. La réactivité dans des conditions BP a été de 32 g de polyéthylène/g de catalyseur/h, en utilisant le triisobutylaluminium comme cocatalyseur.

25 EXEMPLE 8

Ce catalyseur a été préparé de la manière décrite dans l'exemple 7 avec les ingrédients suivants : 20 g d'alumine calcinée à 815°C, 120 cm³ de n-heptane pur, 29 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane, 2,7 cm³
30 de diéthoxydiméthylsilane et 5,5 cm³ de TiCl₄. On a obtenu un catalyseur contenant 2,5 % en poids de titane et 8,5 % en poids de chlorure ; rapport atomique Cl:Ti = 5. Le catalyseur a été très actif en donnant 280 g de polyéthylène/g de catalyseur/h. Le triisobutylaluminium constituait le cocatalyseur.
35

EXEMPLE 9

En suivant le mode opératoire de l'exemple 7, on a préparé un catalyseur avec 20 g d'alumine calcinée

à 815°C, 120 cm³ de n-heptane pur, 29 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane, 3,2 cm³ de triéthoxyméthylsilane et 7,3 cm³ de TiCl₄. Le catalyseur final contenait 8,6 % en poids de titane et 11,5 % en poids de chlorure ;
5 le rapport atomique Cl:Ti était égal à 2. L'activité du catalyseur a été forte, avec 150 g de polyéthylène/g de catalyseur/h, le cocatalyseur consistait en triisobutylaluminium.

EXEMPLE 10

10 On a préparé le catalyseur final par le procédé de l'exemple 7 avec 20 g d'alumine calcinée à 815°C, 120 cm³ de n-heptane pur, 29 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane, 3,6 cm³ de tétraéthoxysilane et 9,2 cm³ de TiCl₄. L'analyse du produit a révélé la présence de
15 6,3 % en poids de titane et 11,0 % en poids de chlorure, le rapport atomique Cl:Ti étant égal à 2. L'activité de polymérisation de l'éthylène a été forte, avec 179 g/g de catalyseur/h dans des conditions BP.

Les exemples 11-14 inclus de l'invention couvrent l'utilisation d'un support poreux. Chaque catalyseur
20 a été préparé conformément au mode opératoire décrit dans l'exemple 7. Le rapport molaire $\frac{[\text{Ti}]}{[\text{Mg}] + [\text{Si}]}$ était égal à 1 dans chaque cas. Le composé de silane consistait en diéthoxydiméthylsilane. Les résultats montrent que
25 divers supports peuvent être utilisés avec succès. Le triisobutylaluminium constituait le cocatalyseur dans chaque cas.

EXEMPLE 11

Ce catalyseur supporté sur de l'alumine calcinée
30 à 815°C était identique à celui de l'exemple 8. La réactivité était forte, avec 280 g de polyéthylène/g de catalyseur/h dans des conditions BP.

EXEMPLE 12

Ce catalyseur a été préparé avec 10 g de silice
35 calcinée à 593°C (surface spécifique, 300 m²/g ; volume des pores mesuré à l'azote, 1,7 cm³/g), 60 cm³ de n-heptane pur, 36 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane, 3,4 cm³ du composé de silane de l'exemple 8 et 6,5 cm³

de TiCl_4 . L'analyse du produit a révélé la présence de 4,0 % en poids de titane et de 18,4 % en poids de chlorure ; rapport atomique $\text{Cl}:\text{Ti} = 6$. L'activité a été forte, avec 195 g de polyéthylène/g de catalyseur/h en présence de triisobutylaluminium comme cocatalyseur.

EXEMPLE 13

Ce catalyseur a été préparé avec la même silice que celle qui est indiquée dans l'exemple 12. Les concentrations des composants ont seules été réduites. Ainsi, on a fait réagir 20 g de silice, 120 cm^3 de n-heptane pur, 32 cm^3 de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane et 6,2 cm^3 de tétrachlorure de titane pour obtenir un produit contenant 4,8 % en poids de titane et 11 % en poids de chlorure ; le rapport atomique $\text{Cl}:\text{Ti}$ était égal à 3. Là encore, on a obtenu un catalyseur très actif, montrant une activité de 190 g de polyéthylène/g de catalyseur/h dans des conditions BP.

EXEMPLE 14

Le catalyseur final était fixé sur une silice calcinée à 704°C, ayant une surface spécifique de 308 m^2/g , un volume des pores mesuré à l'azote de 2,04 cm^3/g et une concentration en groupes hydroxyle de surface d'environ 1,1 mmole/g, déterminée par calcination. 20 g de support dans 120 cm^3 de n-heptane pur ont été amenés à réagir avec 29 cm^3 de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane, 2,7 cm^3 de diéthoxydiméthylsilane et 5,5 cm^3 de tétrachlorure de titane. L'analyse a révélé la présence de 2,6 % en poids de titane et de 6,7 % en poids de chlore, ce qui donne un rapport atomique $\text{Cl}:\text{Ti}$ égal à 3,5. La réactivité de ce catalyseur était de 29 g de polyéthylène/g de catalyseur/h.

Les exemples 15-35 inclus de l'invention concernent le rapport molaire des composants du catalyseur, comme exprimé par la formule :

35

$$K = \frac{[\text{Ti}]}{[\text{Mg}] + n [\text{Si}]}$$

Dans chaque préparation de catalyseur, on fait varier seulement la valeur de K en faisant croître la quantité de tétrachlorure de titane utilisée. La valeur préférée de K est fonction du type de silane et de la performance du catalyseur. Chaque catalyseur a été préparé par le procédé indiqué dans l'exemple 7. Tous étaient supportés sur de l'alumine calcinée à 815°C contenant 0,96 mmole de groupes hydroxyle/g, dont 20 g avaient été amenés à réagir avec 29 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane plus une quantité additionnelle de 120 cm³ de n-heptane pur comme diluant. Le composé de silane particulier a été ajouté ensuite, suivi de concentrations variables de TiCl₄. Le triisobutylaluminium a été utilisé comme cocatalyseur. Là encore, tous les essais ont été conduits dans des conditions BP.

EXEMPLES 15-18 INCLUS

Les catalyseurs de ces exemples ont été préparés avec 2,5 cm³ d'éthoxytriméthylsilane. On a ensuite fait réagir des quantités variables de TiCl₄ pour obtenir des catalyseurs contenant du titane et l'ion chlorure. Les valeurs de K, les pourcentages en poids de titane et de chlorure, le rapport atomique du chlorure au titane et les résultats des essais du catalyseur dans des conditions BP sont reproduits sur le tableau I.

Les résultats montrent que pour des valeurs de K supérieures à 1 environ, la réactivité a été bonne. Le catalyseur de l'exemple 17 (K = 1,4) a produit une résine avec 8,1 % en poids de flocons, ce qui suggère un potentiel modéré d'encrassement du réacteur ; l'exemple 18 (K = 1,8) a produit une résine avec seulement 2 % en poids de flocons. Pour l'éthoxytriméthylsilane, la valeur K préférée est supérieure à environ 1,4 mais inférieure à environ 2,0.

EXEMPLES 19 à 24 INCLUS

Les catalyseurs de ces exemples ont été préparés avec 2,7 cm³ de diéthoxydiméthylsilane. On a fait réagir des quantités variables de TiCl₄ pour obtenir des catalyseurs contenant du titane et l'ion chlorure. Les résultats

des analyses et les résultats des essais du catalyseur dans des conditions BP apparaissent sur le tableau I.

Les résultats indiquent que la valeur K préférée pour le diéthoxydiméthylsilane est supérieure à environ 0,8. Pour cette valeur de K, le pourcentage en poids de résine en flocons produite par le catalyseur a été inférieur à 1 % en poids.

EXEMPLES 25 à 29 INCLUS

Les catalyseurs de ces exemples ont été préparés avec 3,2 cm³ de triéthoxyméthylsilane. L'addition de quantités variables de TiCl₄ a donné des catalyseurs contenant du titane et l'ion chlorure. Les résultats des analyses et les résultats des essais du catalyseur dans des conditions BP apparaissent sur le tableau I.

Les résultats indiquent que la valeur préférée de K pour le triéthoxyméthylsilane est supérieure à environ 1,4. Pour cette valeur de K, le pourcentage en poids de résine en flocons produite par le catalyseur a été inférieur à 1 % en poids.

EXEMPLES 30 à 35 INCLUS

Les catalyseurs de ces exemples ont été préparés avec 3,6 cm³ de tétraéthoxysilane. On a fait réagir des quantités variables de TiCl₄ pour obtenir des catalyseurs contenant l'ion chlorure et du titane. Les résultats des analyses et les résultats des essais BP apparaissent sur le tableau I.

Les résultats indiquent que la valeur préférée de K pour le tétraéthoxysilane est au moins égale à environ 0,8. Pour cette valeur de K, le pourcentage en poids de résine en flocons a été minimal, à 0,3 % en poids.

EXEMPLE 36

Cet exemple démontre que le composé de silane et TiCl₄ ne doivent pas nécessairement réagir individuellement et successivement, mais peuvent être soumis à une réaction préalable avant l'addition au support poreux traité avec un composé organométallique.

En opérant sous atmosphère d'azote, on a mélangé 20 g d'alumine calcinée à 815°C contenant 0,96 mmole de

groupes hydroxyle par gramme avec 120 cm³ de n-heptane pur et 29 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane. Ce mélange a été agité et chauffé pendant une heure au reflux. Dans un récipient séparé sous atmosphère d'azote, on a fait réagir 2,7 cm³ de diéthoxydiméthylsilane et 4 cm³ de TiCl₄ dans 50 cm³ de n-heptane pur. Cette solution a ensuite été ajoutée, encore chaude, au composite alumine-BEM. Le chauffage a été poursuivi pendant encore une heure. Le produit a été séparé de la phase liquide et lavé au n-hexane jusqu'à ce qu'il soit débarrassé des ingrédients n'ayant pas réagi et des sous-produits. Le produit, séché sous atmosphère d'azote, contenait 4,9 % en poids de titane et 11,5 % en poids de chlorure ; le rapport atomique Cl:Ti était égal à 3. L'activité dans des conditions BP a été forte, avec 171 g de polyéthylène/g de catalyseur/h.

EXEMPLE 37

Cet exemple démontre qu'un catalyseur doué d'une bonne activité peut être préparé avec des quantités réduites de TiCl₄ et de silane à condition que la valeur K préférée soit maintenue.

Ainsi, on a mélangé 20 g d'alumine calcinée à 815°C contenant 0,96 mmole de groupes hydroxyle/g avec 120 cm³ de n-heptane pur et 29 cm³ de BEM à 10 % en poids dans le n-heptane. Le mélange a été agité et chauffé au reflux pendant une heure. Sans refroidir, on a ajouté 0,6 cm³ de diéthoxydiméthylsilane et on a laissé la réaction s'effectuer pendant encore une heure au reflux. Après le traitement usuel, le produit sec contenait 3,7 % en poids de titane et 9,5 % en poids de chlorure ; le rapport atomique Cl:Ti était égal à 3. La valeur K était égale à 0,8, ce qui constitue la valeur préférée pour le silane particulier utilisé. L'activité dans des conditions BP était forte, avec 147 g de polyéthylène/g de catalyseur/h.

Le tableau II montre des résultats obtenus pour l'évaluation de plusieurs catalyseurs de l'invention dans des conditions sous la forme de particules. Le catalyseur de l'exemple 1 a été préparé conformément à l'exemple 27

du tableau I ; le catalyseur de l'exemple 2 a été préparé conformément à l'exemple 13 du tableau I. Les résultats démontrent la sensibilité de ces catalyseurs à la concentration en hydrogène, qui se reflète dans l'indice de fusion (IF) de la résine produite. On doit remarquer en particulier les valeurs Rd correspondantes qui indiquent une distribution étroite de poids moléculaire, rendant les résines produites à l'aide de ces catalyseurs aptes à des opérations de moulage par injection. En outre, ces catalyseurs ont donné des résines pratiquement dépourvues de flocons, ce qui confirme le potentiel minimal d'encrassement des réacteurs.

Le catalyseur de l'exemple 3, tableau II, a été préparé conformément à l'exemple 21 du tableau I, mais à une échelle dix fois plus grande. Le catalyseur final contenait 4,8 % en poids de titane et 8,0 % en poids de chlorure. Il a été éprouvé dans un réacteur à boucle à fonctionnement continu, opérant sur des particules, à 103°C avec 0,8 mole % d'hydrogène, 4,0 % en poids d'éthylène, 2,2 moles % de butène-1 dans l'isobutane et avec le triisobutylaluminium comme cocatalyseur. Une résine de qualité pour moulage par injection avec un indice de fusion de 10,4 et une valeur Rd de 5,5 a été aisément produite sans encrassement du réacteur (environ 0 % de résine en flocons).

TABLEAU I
PREPARATION ET EVALUATION DE CATALYSEURS

EX. n°	Type Support	mmoles/g de support		Rapport molaire				
		$R_n Si(OR)_{4-n}$ ^a	$R_n Si(OR)_{4-n}$	$R_n Si(OR)_{4-n}$	$TiCl_4$	$TiCl_4$	$TiCl_4$	$K = \frac{[Ti]}{[Mg] + n[Si]}$
			BEM ^b	BEM	$\frac{R_n Si(OR)_{4-n}}{BEM}$	$\frac{TiCl_4}{R_n Si(OR)_{4-n}}$	$\frac{TiCl_4}{BEM}$	
Catalyseurs généraux								
1	SiO_2 ^d 704°C	-	-	-	sans diluant	-	-	-
2	Al_2O_3 ^e 704°C	-	-	-	sans diluant	-	-	-
3	Al_2O_3 ^e 815°C	-	0,9	-	0,8	-	0,88	-
4	Al_2O_3 ^e 815°C	$(EtO)_2 Si(CH_3)_2$ ^f	-	-	1,6	2	-	1,0
5	Al_2O_3 ^e 815°C	$Si(CH_3)_4$ ^g	0,9	0,88	0,8	1	0,88	0,88
6	Néant	$(EtO)_2 Si(CH_3)_2$	0,9	0,88	2,3	2,8	2,5	0,9
Type de $R_n Si(OR)_{4-n}$								
7	Al_2O_3 ^e 815°C	$EtOSi(CH_3)_3$ ^h	0,9	0,88	1,6	2	1,8	0,9
9	Al_2O_3 ^e 815°C	$(EtO)_3 SiCH_3$ ⁱ	0,9	0,88	2,8	3	2,8	1,0
10	Al_2O_3 ^e 815°C	$(EtO)_4 Si$ ^j	0,9	0,88	3,3	4,1	3,7	1,0
					4,2	5,3	4,7	1,0

TABLEAU I (suite)

EX. N°	% en poids		Rapport atomique, Cl / Ti	Réactivité ^c g/g de catalyseur/h	
	Ti	Cl		BP	
Catalyseurs généraux					
1	3,5	-	-	20	
2	3,9	-	-	87	
3	2,8	-	-	65	
4	6,6	7,7	2	10	
5	3,8	7,8	3	13	
6	18,1	49,5	4	233	
Type de R _n Si(OR) _{4-n}					
7	5,8	9,0	2	32	
8	2,5	8,5	5	280	
9	8,6	11,5	2	150	
10	6,3	11,0	2	179	

TABLEAU I (suite)

Ex. N°	Type	mmoles/g de support			Rapport molaire				
		R _n Si(OR) _{4-n} ^a		TiCl ₄	R _n Si(OR) _{4-n}		TiCl ₄	X= [Ti] [Mg]+n[Si]	
		BEM ^b	R _n Si(OR) _{4-n}		BEM	R _n Si(OR) _{4-n}			
Type de support									
11	Al ₂ O ₃ ^e 815°C	0,9	0,8	2,8	0,88	3	2,8	0,96	
12	SiC ₂ ^d 593°C	2,25	1,98	5,9	0,88	3	2,6	0,95	
13	SiC ₂ ^d 593°C	1,0	0,9	2,8	0,9	3,1	2,8	1,0	
14	SiO ₂ ^k 704°C	0,9	0,8	2,5	0,88	3,1	2,8	1,0	
Rapport molaire [Ti] : [Mg] + n [Si]									
15	B-Al ₂ O ₃ ^e 704°C	0,9	0,8	0,8	0,88	1	0,88	0,47	
16	B-Al ₂ O ₃ ^e 815°C	0,9	0,8	1,6	0,88	2	1,8	0,94	
17	"	0,9	0,8	2,4	0,88	3	2,6	1,4	
18	"	0,9	0,8	3,1	0,88	4	3,4	1,8	
19	(EtO) ₂ Si(CH ₃) ₂ ^f	0,9	0,8	0,8	0,88	1,0	0,88	0,32	
20	"	0,9	0,8	1,6	0,88	2,0	1,8	0,64	
21	"	0,9	0,8	2,6	0,88	2,5	2,2	0,80	
22	"	0,9	0,8	2,4	0,88	3,0	2,8	0,96	
23	"	0,9	0,8		0,88	3,5	3,1	1,12	

TABLEAU I (suite)

EX. N°	% en poids		Type de support	Rapport atomique, Cl / Ti	Réactivité ^c g/q de catalyseur/h BP
	Ti	Cl			
11	2,5	8,5		5	280
12	4,0	18,4		6	195
13	4,8	11,0		3	190
14	2,6	6,7		3,5	29
15	3,1	7,4		3	34
16	6,2	11,7		3	32
17	3,3	10,1		4	165
18	7,9	10,8		2	134
19	3,1	7,9		3	45
20	3,6	9,3		3,5	138
21	2,8	8,3		4	171
22	2,5	8,5		5	280
23	5,1	10,6		3	46

Rapport molaire [Ti] : [Mg] + n [Si]

TABLEAU I (suite)

EX. N°	Type		mmoles/g de support		Rapport molaire				
	Support	$R_n Si(OR)_{4-n}^a$	BEM ^b	$R_n Si(OR)_{4-n}$	TiCl ₄	$R_n Si(OR)_{4-n}$	TiCl ₄	TiCl ₄	K= [Ti] [Mg]+n[Si]
24	Al ₂ O ₃ ^e 815°C	(EtO) ₂ Si(CH ₃) ₂	0,9	0,8	3,2	0,88	4,0	3,6	1,28
25	"	(EtO) ₃ SiCH ₃ ⁱ	0,9	0,8	1,98	0,88	2,5	2,2	0,6
26	"	"	0,9	0,8	3,3	0,88	4,1	3,7	1,0
27	"	"	0,9	0,8	4,6	0,88	5,8	5,1	1,4
28	"	"	0,9	0,8	5,9	0,88	7,4	6,6	1,8
29	"	"	0,9	0,8	7,3	0,88	9,1	8,1	2,2
30	Al ₂ O ₃ ^e 815°C	(EtO) ₄ Si ^j	0,9	0,8	1,6	0,88	2,0	1,7	0,40
31	"	"	0,9	0,8	2,4	0,88	3,0	2,8	0,58
32	"	"	0,9	0,8	3,2	0,88	4,0	3,6	0,78
33	"	"	0,9	0,8	4,2	0,88	5,3	4,7	1,00
34	"	"	0,9	0,8	5,0	0,88	6,3	5,6	1,20
35	"	"	0,9	0,8	6,6	0,88	8,3	7,3	1,60
Silane ayant pré-réagi et composés de titane									
36	B-Al ₂ O ₃ ^e 815°C	(EtO) ₂ Si(CH ₃) ₂	0,9	0,8	2,25	0,88	2,8	2,5	0,9
Silane réduit et titane									
37	B-Al ₂ O ₃ ^e 815°C	(EtO) ₂ Si(CH ₃) ₂	0,9	0,175	1,0	0,2	5,7	1,1	0,8

TABLEAU I (suite)

EX. N°	% en poids		Rapport atomique, Cl / Ti	Réactivité ^c g/g de catalyseur/h
	Ti	Cl		
24	6,2	11,7	3	51
25	8,1	10,1	2	134
26	8,6	11,5	2	150
27	2,8	8,5	4	237
28	5,4	11,5	3	291
29	7,2	11,7	2	223
30	5,4	10,3	3	34
31	2,0	8,5	6	204
32	2,3	8,9	5	221
33	6,3	11,0	2	179
34	6,2	11,0	2	213
35	5,9	11,5	3	184
<u>Silane ayant pré-réagi et composés de titane</u>				
36	4,9	11,5	3	171
<u>Silane réduit et titane</u>				
37	3,7	9,5	3	147

Remarques relatives au tableau I

- a) Hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane
- b) Ethyl-n-butylmagnésium
- c) BP désigne les conditions en bouteille sous pression :
 - 5 500 cm³ de n-heptane, pression manométrique d'éthylène de 0,245 MPa chargé à la demande et 60°C. Le triisobutyl-aluminium a été utilisé comme cocatalyseur.
- d) surface spécifique, 300 m²/g ; volume des pores déterminé à l'azote, 1,7 cm³/g
- 10 e) Surface spécifique, 200 m²/g ; volume des pores déterminé à l'azote, 1,13 cm³/g ; concentration en groupes hydroxyle de surface environ 0,96 mmole/g après calcination à 815°C pendant 4 heures dans l'azote.
- f) Diéthoxydiméthylsilane
- 15 g) Tétraméthylsilane
- h) Ethoxytriméthylsilane
- i) Triéthoxyméthylsilane
- j) Tétraéthoxysilane
- k) Surface spécifique, 300 m²/g ; volume des pores déterminé à l'azote, 2,04 cm³/g ; concentration en groupes hydroxyle de surface environ 1,1 mmole/g, déterminée par calcination.
- 20

TABLEAU II

EVALUATION DE CATALYSEURS DANS DES CONDITIONS OPERATOIRES SOUS FORME DE PARTICULES.
PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE LA RESINE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HYDROGENE

EX. N°	Type	mmoles/g de support			Rapport molaire				
		$R_n Si(OR)_4^a$	BEM	$R_n Si(OR)_{4-n}$	$TiCl_4$	$R_n Si(OR)_{4-n}$	$TiCl_4$	$K = \frac{[Ti]}{[Mg] + n[Si]}$	
	Support								
1	$Al_2O_3^f$ 815°C	$(EtO)_3SiCH_3$	0,9	0,8	4,6	0,88	5,8	5,1	1,4
2	SiO_2^g 593°C	$(EtO)_2Si(CH_3)_2$	1,0	0,9	2,8	0,9	3,1	2,8	1,0
3	Al_2O_3 815°C	"	0,9	0,8	2,0	0,88	2,5	2,2	0,8

TABLEAU II (suite)

EX. N°	% en poids		Rapport atomique, Cl / Ti	Réactivité ^c g/g de catalyseur/h FP (MPa, H ₂)	Productivité g/g de catalyseur/h FP (MPa, H ₂)	Propriétés de la résine de polyéthylène ^d			
	Ti	Cl				Rd	Sw	IF	
1	2,8	8,5	4	774 (0,14)	2322 (0,14)	2,9	2,9	0,4	
				551 (0,35)	1653 (0,35)	5,4	2,2	4,3	
				334 (0,525)	1000 (0,525)	-	-	8,8	
2	4,8	11,0	3	1261 (néant)	2521 (néant)	-	-	FC ^e	
				525 (0,14)	1576 (0,14)	4,7	2,3	2,4	
				756 (0,35)	2267 (0,35)	4,4	2,1	2,0	
				439 (0,525)	1317 (0,525)	-	-	10,2	
3	4,8	8,0	2	-	1400 (H ₂) ^h	5,5	-	10,4	

Remarques relatives au tableau II

- a) Hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane
- b) Ethyl-n-butylmagnésium
- c) FP désigne les conditions opératoires sous la forme
5 de particules ; 2900 cm³ d'isobutane, pression manométrique totale de 3,85 MPa et 104°C. Triisobutylaluminium comme cocatalyseur.
- d) Rd désigne la mesure de la distribution de poids moléculaire comme défini par M. Shida et L. V. Cancio,
10 dans Polymer Engineering and Science, mars 1971, volume II, n° 2 ; Sw désigne le gonflement en poids tel que défini par L. V. Cancio et R. S. Joyner dans Modern Plastics, janvier 1977 ; IF est l'indice de fusion déterminé d'après la norme ASTM D/238-62, condition E.
15
- e) Indice de fusion sous forte charge déterminé conformément à la norme ASTM D/238-62, condition F.
- f) Surface spécifique, 200 m²/g ; volume des pores déterminé à l'azote, 1,13 cm³/g ; concentration en groupes
20 hydroxyle de surface environ 0,96 mmole/g après calcination à 815°C pendant 4 heures dans N₂.
- g) Surface spécifique 300 m²/g ; volume des pores déterminé à l'azote, 1,7 cm³/g.
- h) Conditions continues sous la forme de particules :
25 103°C, 0,8 mole % d'hydrogène, 4,5 % en poids d'éthylène, 2,2 moles % de butène-1 comme comonomère, isobutane et triisobutylaluminium comme cocatalyseur.

REVENDECATIONS

1. Catalyseur caractérisé en ce qu'il est préparé par (1) formation d'un mélange d'un support poreux finement divisé comprenant de la silice, de l'alumine, de la zircone, de l'oxyde de thorium ou de la magnésie ou leurs mélanges et d'un alkylmagnésium ; (2) chauffage dudit mélange pendant une période et à une température suffisantes pour faire réagir ledit support et ledit alkylmagnésium ; (3) réaction, par chauffage, du produit de (2) avec un hydrocarbylhydrocarbyloxysilane ; (4) réaction, par chauffage, du produit de (3) avec un composé de titane qui contient un halogénure ; ou (5) réaction du produit de (2) avec le produit de réaction d'un hydrocarbylhydrocarbyloxysilane et d'un composé de titane qui contient un halogénure ; et (6) activation du produit catalyseur de (4) ou (5) avec un cocatalyseur comprenant de l'hydrogène, un alkylolithium, un alkylmagnésium, un alkylaluminium, un halogénure d'alkylaluminium ou un alkylzinc.

2. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le silane (3) répond à la formule $(RO)_n Si(R)_{4-n}$ dans laquelle les groupes R peuvent être égaux ou différents et représentent des radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, alkaryle ou aralkyle en C_1 à C_{20} et n est un nombre entier de 1 à 4.

3. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de (4) comprend du tétrachlorure de titane.

4. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les corps réactionnels des étapes (1)-(5) et leurs rapports molaires répondent à la formule suivante :

$$\frac{[M]}{[M'] + n [Si]} = K$$

dans laquelle M représente la concentration molaire du métal de transition, M' représente la concentration molaire du métal ayant réagi avec le support poreux et est établi par la concentration en groupes hydroxyle de surface du

support poreux, Si représente la concentration molaire de l'hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane, n est un nombre entier correspondant au nombre de groupes hydrocarbyloxy-attachés au composé de silane et K est un nombre compris
 5 entre environ 0,5 et environ 5.

5. Procédé de préparation d'un catalyseur actif de polymérisation, caractérisé en ce qu'il consiste (1) à former un mélange d'un support poreux finement divisé comprenant de la silice, de l'alumine, de la zircone, de
 10 l'oxyde de thorium ou de la magnésie ou leurs mélanges et d'un alkylmagnésium ; (2) à chauffer ledit mélange pendant une période et à une température suffisantes pour faire réagir ledit support et ledit composé alkyle métallique ; (3) à faire réagir, par chauffage, le produit
 15 de (2) avec un hydrocarbylhydrocarbyloxysilane ; (4) à faire réagir, par chauffage, le produit de (3) avec un composé de titane qui contient un halogénure ou (5) à faire réagir le produit de (2) avec le produit de réaction d'un hydrocarbylhydrocarbyloxysilane et d'un composé
 20 de titane qui contient du chlore ; et (6) à activer le produit catalyseur de (4) ou (5) avec un cocatalyseur comprenant de l'hydrogène ou un alkylolithium, un alkylmagnésium, un alkylaluminium, un halogénure d'alkylaluminium ou un alkylzinc.

25 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le silane de (3) répond à la formule $(RO)_n Si(R)_{4-n}$ dans laquelle les groupes R peuvent être égaux ou différents et représentent des radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, alkaryle ou aralkyle en C_1 à C_{20} et n
 30 est un nombre entier de 1 à 4.

7. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les corps réactionnels des étapes (1)-(5) et leurs rapports molaires répondent à la formule suivante :

35
$$\frac{[M]}{[M'] + n [Si]} = K$$

dans laquelle M représente la concentration molaire du métal de transition, M' représente la concentration molaire du métal ayant réagi avec le support poreux et sa concentration est établie de manière que tous les groupes hydroxyle de surface du support poreux aient essentiellement réagi, Si représente la concentration molaire de l'hydrocarbyloxyhydrocarbylsilane, n est un nombre entier correspondant au nombre de groupes hydroxycarbyloxy attachés au composé de silane et K est un nombre compris entre environ 0,5 et environ 5.

8. Procédé de production de polymères de 1-oléfines ayant 2 à 8 atomes de carbone et de copolymères desdites oléfines et de 1-oléfines ayant 2 à 20 atomes de carbone, caractérisé en ce qu'il consiste à polymériser lesdites oléfines dans des conditions de polymérisation avec le catalyseur suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4.