

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 567 526

②1 N° d'enregistrement national :

84 11175

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 4/62, 10/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13 juillet 1984.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : ATOCHEM.* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Claude Brun et Jean-Loup Lacombe.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 17 janvier 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Marc Boillot, société nationale Elf Aqi-
taine, division propriété industrielle.

⑤4 Procédé de préparation d'une nouvelle composante de métal de transition sur support polymère pour un système catalytique de polymérisation d'oléfines.

⑤7 Procédé de préparation d'une nouvelle composante de métal de transition sur support polymère pour un système catalytique de polymérisation d'oléfines, dans lequel on dépose un composé organométallique de Mg sur un support polymère poreux divisé et l'on traite le support chargé du composé de Mg par une solution d'un composé de métal de transition, notamment titane, ces opérations étant effectuées à des températures inférieures à la température T₁ de ramollissement du support.

Avant ou après son traitement par le composé de métal de transition, le support chargé du composé de Mg est soumis à une chloration à l'aide d'un agent chlorant gazeux ou liquide, notamment HCl anhydre, à une température inférieure à T₁, de manière à chlorer complètement les composés organométalliques présents au sein du support.

La composante de métal de transition obtenue est utilisable en association avec un cocatalyseur et éventuellement un donneur d'électrons pour former un système catalytique apte à polymériser les alpha-oléfines.

FR 2 567 526 - A1

D

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'une nouvelle composante de métal de transition sur support polymère pour un système catalytique de polymérisation d'oléfinés. Elle se rapporte encore au système catalytique renfermant ladite composante et concerne également un procédé de synthèse d'un polymère ou copolymère oléfinique faisant appel audit système catalytique.

On sait que l'on peut produire des polymères ou copolymères oléfiniques de hautes masses moléculaires et à faible taux de cendres en polymérisant ou copolymérisant des oléfinés telles que l'éthylène et ses homologues supérieurs, notamment propène, butène-1, pentène-1, méthyl-4 pentène-1, hexène-1, octène-1, au moyen de systèmes catalytiques de type Ziegler-Natta résultant de l'association d'une composante de métal de transition avec un cocatalyseur consistant le plus souvent en un composé hydrocarbylaluminium ou hydrocarbylmagnésium. La composante de métal de transition est généralement obtenue en associant un composé de métal de transition, notamment un composé de titane tel que $TiCl_4$, $TiCl_3$ ou un titanate d'alcoyle, avec un composé de magnésium, en particulier un composé renfermant $MgCl_2$, et éventuellement un composé organique donneur d'électrons et le cas échéant un support poreux organique ou inorganique.

On connaît divers procédés permettant de préparer une composante de métal de transition déposée sur un support polymère et renfermant un métal de transition, notamment titane, et du magnésium sous la forme de chlorure.

Par exemple dans la demande de brevet japonais publiée le 31 Mai 1972 sous le N°72 18846 on décrit un procédé dans lequel une poudre de polyéthylène est traitée à l'aide d'une solution de $MgCl_2$ dans l'éthanol et de $TiCl_4$, puis le produit résultant de ce traitement est séché à une température d'environ 85°C.

Dans le brevet américain N°4.021.599 on propose un procédé dans lequel on forme une suspension d'une poudre d'un polymère tel que polyéthylène ou polypropylène dans une solution alcanolique d'un sel de magnésium, notamment $MgCl_2$, nitrate de magnésium ou acétate de magnésium, puis

on élimine l'alcanol par évaporation pour déposer le composé de magnésium sur le support polymère, et enfin on traite le support chargé du composé de magnésium au moyen d'un halogénure de métal de transition liquide ou en solution dans un hydrocarbure, l'halogénure étant en particulier TiCl_4 . Le brevet belge N°855.241 décrit une variante de ce procédé, dans laquelle le support polymère chargé du composé de magnésium est traité par un composé aluminium alcoyle avant d'être soumis à l'action de l'halogénure de métal de transition.

Les procédés précités, utilisant une solution d'un sel de magnésium dans un alcanol pour réaliser le dépôt du composé de magnésium sur le support, présentent certains inconvénients parmi lesquels figure en premier lieu la difficulté d'éliminer à peu près complètement l'alcanol du produit résultant de l'imprégnation du support polymère par la solution alcanolique du sel de magnésium et la présence d'alcanol résiduel dans la composante de métal de transition peut se révéler néfaste pour certaines utilisations des systèmes catalytiques incluant ladite composante de métal de transition.

Un autre procédé objet du brevet belge N°876.583 consiste à réaliser, en opérant dans un milieu liquide inerte du type hydrocarbure, un mélange d'un support polymère sous la forme de particules ayant un diamètre moyen allant de 20 microns à 5 mm avec, dans un ordre quelconque, un halogénure d'aluminium alcoyle, un composé de magnésium dialcoyle et un alcoolate de titane éventuellement halogéné, puis à évaporer le solvant et à sécher le produit solide résultant par chauffage sous atmosphère inerte à une température inférieure au point de ramollissement du polymère.

Dans un tel procédé une certaine quantité du composé magnésium dialcoyle est transformée en dérivé chloré de magnésium. Toutefois la nature et la quantité du dérivé chloré de magnésium formé ainsi que la répartition de ce dérivé au sein du support sont fortement tributaires de l'ordre dans lequel les précurseurs dudit dérivé chloré de magnésium sont mis en contact, ce qui peut avoir une influence défavorable sur l'activité des systèmes catalytiques

utilisant la composante de métal de transition formée par ledit procédé.

L'invention propose un procédé de préparation d'une nouvelle composante de métal de transition sur support polymère ayant une activité élevée en s'affranchissant des inconvénients des procédés décrits plus haut. En particulier le procédé suivant l'invention permet de mieux contrôler la formation des espèces chlorées à base de magnésium, qui sont indispensables pour l'obtention d'une composante de métal de transition, notamment composante de titane, renfermant $MgCl_2$, qui soit hautement active.

Le procédé suivant l'invention pour la préparation d'une nouvelle composante de métal de transition sur support polymère, utilisable comme élément constitutif d'un système catalytique de polymérisation d'oléfines, est du type dans lequel on dépose un composé organométallique de magnésium sur un support polymère poreux à l'état divisé par imprégnation dudit support à l'aide d'une solution du composé de magnésium, dans un solvant inerte ne dissolvant pas le support, puis évaporation dudit solvant et l'on traite le support chargé du composé de magnésium au moyen d'une phase liquide renfermant au moins un composé d'un métal de transition choisi parmi Ti, V, Zr et Cr, lesdites opérations étant effectuées à des températures inférieures au point de ramollissement du support polymère, et il se caractérise en ce que l'on soumet le support chargé du composé de magnésium, avant ou après son traitement par le composé de métal de transition, à une chloration effectuée, en l'absence de solvant et à une température inférieure à la température de ramollissement du support polymère, au moyen d'un agent de chloration gazeux ou liquide utilisé en quantité au moins égale à la quantité stoechiométrique pour une chloration complète des composés organométalliques présents au sein du support.

Selon une forme préférée de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, l'imprégnation du support polymère par la solution du composé de magnésium est réalisée en une ou plusieurs étapes en utilisant dans chaque étape

un volume de solution de composé de magnésium tel que le produit résultant de la mise en contact dudit support polymère avec ledit volume de solution conserve la forme d'une masse solide à l'état divisé et en effectuant une
5 évaporation du solvant inerte à l'issue de chacune des étapes d'imprégnation.

Le support polymère poreux à l'état divisé utilisable dans le procédé suivant l'invention est choisi parmi les poudres de polymères thermoplastiques présentant une
10 porosité et une granulométrie convenables, lesdits polymères étant de préférence exempts de groupements réactifs susceptibles de réagir avec le composé de magnésium et/ou le composé de métal de transition ou de conduire à des réticulations pouvant entraîner une dégradation des propriétés du
15 support.

La granulométrie de la poudre de support polymère correspond à un diamètre moyen de particules allant avantageusement de 1 à 5000 microns et de préférence de 40 à 2500 microns. Par "diamètre moyen" des particules, on entend le
20 diamètre correspondant à la valeur 50 % sur la courbe de répartition granulométrique pondérale cumulée des particules de la poudre.

La poudre de support polymère présente une porosité correspondant à un volume poreux, mesuré au porosimètre à
25 mercure dans un domaine de rayons de pores entre 5 et 7500nm, allant de 0,005 à 3 cm³/g, plus particulièrement de 0,01 à 1,5 cm³/g et de préférence de 0,02 à 0,8 cm³/g.

On donne la préférence aux poudres de polymères support présentant une porosité homogène jusqu'au coeur des
30 grains les constituant. Ceci favorise une distribution homogène du dérivé chloré de magnésium, formé au cours de l'étape de chloration, au sein du support.

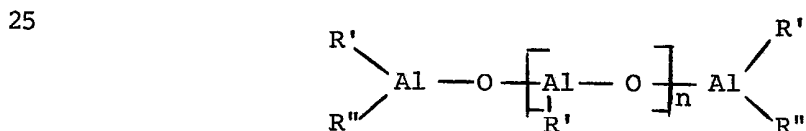
Des supports polymères préférés sont constitués de poudres de polymères thermoplastiques tels que polystyrène et
35 tout particulièrement polyoléfines comme polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité radicalaire, polypropylène, copolymères d'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfines en C₃ à C₁₂ connus sous le nom de polyéthylènes linéaires

basse densité, qui présentent une granulométrie et une porosité situées dans les intervalles définis précédemment.

Préalablement à l'opération de dépôt du composé de magnésium sur le support polymère à l'état divisé, on peut soumettre ledit support à un ou plusieurs prétraitements.

Un premier prétraitement du support consiste à le soumettre à une opération de dégazage et de séchage par traitement à l'azote et/ou par action du vide.

Un autre prétraitement du support consiste à mettre ledit support en contact avec un composé organométallique d'un métal appartenant aux groupes I à III du Tableau Périodique des Eléments autre que le magnésium. Conviennent en particulier dans ce but les composés organométalliques du lithium, du sodium, du zinc et de l'aluminium et notamment les composés alcoylés de ces métaux. Une première série de tels composés est constituée par les alcoylaluminium de formule $AlR_xCl_{(3-x)}$ dans laquelle R représente un radical alcoyle en C_1 à C_{12} , et plus particulièrement en C_2 à C_8 , et x est un nombre tel que $1 \leq x \leq 3$, comme par exemple triéthylaluminium, tri isobutylaluminium, tri n-hexylaluminium, tri n-octylaluminium, chlorure d'aluminium diéthyle et sesquichlorure d'aluminium éthyle. Une autre série de composés pour ledit prétraitement est formée par les composés aluminoxanes répondant à la formule



dans laquelle R' désigne un radical alcoyle en C_1 à C_{16} , et de préférence en C_1 à C_{12} , les R'' forment ensemble un radical bivalent -O- ou désignent chacun un radical R' et n est un nombre entier prenant les valeurs de 0 à 20 et de préférence de 0 à 12. Les composés aluminoxanes préférés sont ceux pour lesquels, dans la formule les définissant, R' et R'' désignent chacun un radical alcoyle en C_1 à C_6 et n est un nombre entier allant de 0 à 8. A titre d'exemples de tels composés on peut citer le tétraisobutyldialuminoxane ($R' = R'' = \text{isobutyle}$; $n = 0$) et l'hexaisobutyl tétraaluminoxane ($R' = R'' = \text{isobutyle}$; $n = 2$).

Le prétraitement du support par le composé organo-métallique est réalisé par mise en contact dudit support soit avec une solution du composé organométallique dans un solvant inerte ne dissolvant pas le polymère support et
 5 notamment dans un hydrocarbure aliphatique tel que pentane, hexane ou heptane , ou un hydrocarbure cycloaliphatique tel que cyclohexane ou méthylcyclohexane, soit , si on le désire, directement avec le composé organométallique lorsque ce dernier est liquide. Ladite mise en contact du support
 10 polymère avec la phase liquide constituée soit par la solution du composé organométallique dans un solvant inerte ou par le composé organométallique liquide est réalisée avantageusement, comme déjà indiqué pour l'imprégnation du support avec la solution du composé de magnésium, en une ou
 15 plusieurs étapes en utilisant dans chaque étape un volume de ladite phase liquide tel que le produit résultant de ladite mise en contact du support polymère avec ledit volume de phase liquide conserve la forme d'une masse solide à l'état divisé et en effectuant une évaporation du solvant à l'issue
 20 de chacune desdites étapes. Ledit prétraitement est effectué à une température inférieure au point de ramollissement du support et par exemple entre -40°C et $+70^{\circ}\text{C}$.

On peut encore, à titre de prétraitement du support polymère, ajouter à ce dernier de 0,01 % à 8 % en poids d'une
 25 silice micronisée en tant qu'agent anti-mottage.

Le composé de magnésium, que l'on dépose sur le support polymère, répond avantageusement à la formule $\text{Y}_a\text{Mg}_m\text{X}_b$, dans laquelle Y désigne un radical alcoyle ou alcoxy en C_1 à C_{12} , et de préférence en C_1 à C_8 , X représente un
 30 radical Y ou un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, m est un nombre égal ou supérieur à 1, et a et b sont des nombres égaux ou supérieurs à zéro et tels que $a + b = 2m$. Des exemples de tels composés sont notamment chlorure de magnésium éthyle, chlorure de magnésium butyle,
 35 di n-butylmagnésium, di-isobutylmagnésium, di n-hexylmagnésium, butyloctylmagnésium, di n-octylmagnésium, n-butyl éthylmagnésium, et $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Mg}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$. Le composé de magnésium peut encore consister en un complexe constitué par le produit de réaction

du composé $Y_aMg_mX_b$ avec un aluminium alcoyle de formule $Al(R)_3$, R ayant la signification donnée précédemment, ou un composé aluminosane tel que défini plus haut, en quantités telles que le rapport du nombre de moles du composé de magnésium au nombre de moles du composé $Al(R)_3$ ou du composé aluminosane soit compris entre 0,1 et 100 et se situe de préférence entre 0,2 et 50.

L'imprégnation par étapes du support polymère, éventuellement soumis à un ou plusieurs des prétraitements précités, par la solution du composé de magnésium, comme indiqué précédemment, est mise en oeuvre en utilisant une solution du composé de magnésium dans un solvant inerte ne dissolvant pas le support polymère, ledit solvant étant notamment un solvant du type hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique tel que défini plus haut dans le cas du prétraitement du support, le solvant étant évaporé après chaque étape d'imprégnation, les opérations d'imprégnation du support et d'évaporation du solvant étant réalisées à des températures inférieures au point de ramollissement du support. En particulier l'imprégnation peut être réalisée entre $-40^{\circ}C$ et $+60^{\circ}C$ et de préférence à température ambiante tandis que l'évaporation du solvant peut être effectuée par stripage au moyen d'un gaz inerte tel que l'azote ou par distillation sous pression réduite à des températures allant de la température ambiante à $+70^{\circ}C$.

Suivant l'invention le support imprégné par le composé de magnésium est soumis, avant ou après son traitement par le composé de métal de transition, à une chloration effectuée, en l'absence de solvant et à une température inférieure à la température de ramollissement du support polymère, au moyen d'un agent de chloration gazeux ou liquide utilisé en quantité au moins égale à la quantité stoechiométrique pour une chloration complète du composé de magnésium.

De préférence la quantité d'agent de chloration est telle que le rapport du nombre d'atomes de chlore fourni par l'agent de chloration au nombre d'atomes de magnésium déposé sur le support est compris entre 2 et 100.

Les températures utilisées pour la mise en oeuvre

de la chloration sont plus particulièrement comprises entre -30°C et $+70^{\circ}\text{C}$ et se situent de préférence entre 10°C et 60°C .

Comme agents de chloration liquides ou gazeux dans
5 les conditions de température préconisées ci-dessus conviennent
notamment HCl anhydre, le chlore, SOCl_2 , SO_2Cl_2 , SiCl_4 ,
 COCl_2 , NOCl , les chlorures d'acides de formule R_1COCl et
les chlorures d'hydrocarbyles de formule R_1Cl , dans lesquelles
 R_1 désigne un radical alcoyle en C_1 à C_6 ou un radical aryle,
10 aralkyle ou alkaryle en C_6 à C_{12} , comme par exemple le
chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle, et les
chlorosilanes de formule $(\text{R}_2)_t\text{SiCl}_{(4-t)}$ dans laquelle R_2
représente un atome d'hydrogène ou un radical R_1 défini plus
haut et t est un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3. L'agent
15 de chloration est choisi plus particulièrement parmi ceux des
agents de chloration précités qui aux températures utilisées
pour la chloration ont une forte tension de vapeur ou mieux
sont complètement gazeux, l'agent de chloration préféré
étant HCl anhydre.

20 Lorsque l'agent de chloration est liquide aux
températures utilisées pour la chloration, cette dernière peut
être réalisée en mettant en contact le produit à chlorer avec
des volumes successifs de l'agent de chloration de telle sorte
que le mélange réactionnel formé par le produit à chlorer et
25 l'agent de chloration reste sous la forme d'une masse solide
à l'état divisé tout au long du traitement de chloration.

Si besoin est l'excès d'agent de chloration contenu
dans le produit chloré peut être éliminé de ce dernier par
balayage au moyen d'un gaz inerte comme l'azote.

30 Le produit chloré résultant de la mise en contact
du support polymère imprégné du composé de magnésium avec
l'agent de chloration gazeux ou liquide est ensuite traité
par le composé de métal de transition à des températures
inférieures au point de ramollissement du support polymère.
35 Conviennent en particulier pour ce traitement des températures
comprises entre -30°C et $+70^{\circ}\text{C}$ et de préférence se situant
entre 10°C et 60°C . Le traitement du produit chloré par le
composé de métal de transition peut être réalisé par mise

en contact dudit produit chloré, aux températures précitées, avec une solution ou une suspension du composé de métal de transition dans un milieu liquide inerte ne dissolvant pas le support polymère et en particulier dans un hydrocarbure aliphatique tel que pentane, isopentane, hexane, heptane ou un hydrocarbure cycloaliphatique tel que cyclohexane ou méthylcyclohexane. On peut encore réaliser le traitement du produit chloré par le composé de métal de transition, lorsque ce dernier est liquide, en déposant ledit composé de métal de transition sur le produit chloré par entraînement à l'état de vapeurs.

Lorsque l'on traite le produit chloré par une solution ou suspension du composé de métal de transition dans un milieu liquide inerte ne dissolvant pas le support polymère, on opère de préférence en ajoutant ladite solution ou suspension au produit chloré en une ou plusieurs fois de telle sorte que la masse réactionnelle formée par ledit produit chloré et la solution ou suspension reste sous la forme d'une masse solide à l'état divisé durant toute la durée du traitement. A l'issue de chaque addition d'un volume de solution ou suspension au produit chloré, le liquide inerte apporté par la solution ou suspension et contenu dans la masse réactionnelle solide divisée est éliminé par balayage au moyen d'un gaz inerte comme l'azote ou par distillation sous pression réduite.

Le composé de métal de transition est choisi parmi les composés de Ti, V, Zr et Cr et de préférence parmi TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_4 , VOCl_3 , C_rCl_3 , C_rO_3 , acétylacétate de vanadium, acétylacétonate de chrome, et les composés de formules $\text{Ti(OR)}_p\text{Cl}_{(4-p)}$ et $\text{Zr(OR)}_p\text{Cl}_{(4-p)}$ dans lesquelles R désigne un radical alcoyle en C_1 à C_{12} et de préférence en C_2 à C_8 et p est un nombre entier allant de 1 à 4.

Il est possible de réaliser en une seule étape la chloration et le traitement par le composé de métal de transition en choisissant comme agent de chloration TiCl_4 ou VCl_4 qui sont liquides aux températures utilisées pour la chloration.

Un donneur d'électrons consistant en une base de Lewis peut être également associé à la composante de métal de transition. Ceci peut être réalisé par mélangeage à l'issue de la préparation de ladite composante. On peut
5 encore incorporer le donneur d'électrons à la composante de métal de transition en un point quelconque du processus d'obtention de cette dernière .

Le donneur d'électrons peut être avantageusement un composé mono- ou polyfonctionnel choisi parmi les acides
10 carboxyliques aliphatiques ou aromatiques et leurs esters alcoyliques, les éthers aliphatiques ou cycliques, les cétones, les esters vinyliques, les dérivés acryliques et notamment acrylates ou méthacrylates d'alcoyle, et les silanes. Conviennent notamment comme donneurs d'électrons
15 les composés tels que paratoluat de méthyle , benzoate d'éthyle, acétate d'éthyle ou de butyle, éther éthylique, para-anisate d'éthyle, tétrahydrofuranne, dioxane, acétone, méthylisobutylcétone, acétate de vinyle, méthacrylate de méthyle et phényltriéthoxysilane.

20 Dans la préparation de la composante de métal de transition, les quantités de composé de magnésium, de composé de métal de transition et de support polymère à l'état divisé sont telles que la composante de métal de transition produite renferme en poids de 0,01 % à 10 % et de
25 préférence de 0,2 % à 5 % de magnésium et présente un rapport du nombre d'atomes de magnésium au nombre d'atomes de métal de transition allant de 0,5 à 100 et de préférence de 2 à 50.

La quantité du donneur d'électrons, éventuellement présent, peut varier assez largement. Elle se situe avanta-
30 geusement dans un intervalle tel que le rapport du nombre d'atomes de magnésium de la composante de métal de transition au nombre de molécules de donneur d'électrons soit compris entre 0,5 et 200 et de préférence entre 1 et 100.

La composante de métal de transition sur support
35 polymère, préparée comme indiqué précédemment, est utilisable en association avec un cocatalyseur choisi parmi les composés organométalliques des métaux des groupes I à III du Tableau périodique des Eléments pour constituer un système catalytique

approprié pour la polymérisation des oléfines.

Le cocatalyseur, associé à la composante de métal de transition, est choisi en particulier parmi les composés organomagnésium de formule $Y_a Mg_m X_b$, l'isoprénylaluminium, les aluminosilanes définis précédemment et les composés organoaluminium de formule $Al(R''')_q MrHs$ dans laquelle M représente Cl ou OR''', R''' désigne un radical alcoyle en C_1 à C_{16} , et de préférence en C_1 à C_{12} , tandis que q, r et s sont des nombres tels que $1 \leq q \leq 3$, $0 \leq s \leq 2$ et $0 \leq r \leq 2$ avec $q + r + s = 3$. De préférence le cocatalyseur est choisi parmi l'isoprénylaluminium, les composés organomagnésium de formule $Y_a Mg_m X_b$ et les composés organoaluminium de formule $AlR_x Cl_{(3-x)}$, dans laquelle R désigne un radical alcoyle en C_1 à C_{12} , de préférence en C_2 à C_8 , et x est un nombre tel que $1 \leq x \leq 3$. Des exemples de ces composés sont tels que triéthylaluminium, tri isopropylaluminium, tri isobutylaluminium, tri n-hexylaluminium, tri n-octylaluminium, chlorure de diéthylaluminium, isoprénylaluminium, dibutylmagnésium, di n-hexylmagnésium, butyloctylmagnésium.

La composante de métal de transition et le cocatalyseur sont associés dans des proportions telles que le rapport du nombre d'atomes de métal des groupes I à III du Tableau Périodique des Eléments contenu dans le cocatalyseur au nombre d'atomes de métal de transition de ladite composante se situe entre 0,5 et 1000 et de préférence entre 1 et 400.

Le système catalytique peut être préformé, par mise en contact de la composante de métal de transition avec le cocatalyseur, avant d'être amené au contact des oléfines à polymériser. On peut également ajouter la composante de métal de transition et le cocatalyseur séparément dans la zone de polymérisation des oléfines pour former le système catalytique in situ.

Que la composante de métal de transition renferme ou non un donneur d'électrons, on peut ajouter un tel composé, choisi parmi les donneurs d'électrons définis précédemment, au système catalytique résultant de l'association du cocatalyseur avec la composante de métal de

transition ou encore au cocatalyseur avant la mise en contact de ce dernier avec la composante de métal de transition pour former le système catalytique, ou bien mettre en contact simultanément le donneur d'électrons avec les deux autres
 5 composantes du système catalytique. La quantité de donneur d'électrons est avantageusement telle que le rapport du nombre d'atomes de métal des groupes I à III du Tableau Périodique des Éléments, et notamment d'aluminium ou de magnésium, issus du cocatalyseur au nombre de molécules de
 10 donneur d'électrons se situe entre 1 et 50.

Les oléfines susceptibles d'être polymérisées ou copolymérisées au moyen du système catalytique résultant de l'association de la composante de métal de transition suivant l'invention avec le cocatalyseur et éventuellement un donneur
 15 d'électrons tels que définis plus haut, incluent non seulement les hydrocarbures en C_2 à C_{18} présentant une insaturation éthylénique unique, et en particulier les mono-oléfines en C_2 à C_{18} telles qu'éthylène, propène, butène-1, pentène-1, hexène-1, méthyl-4 pentène-1, octène-1, décène-1, dodécène-1, tridécène-1,
 20 hexadécène-1, octadécène-1, mais encore les diènes conjugués ou non conjugués, notamment butadiène, isoprène, hexadiène-1,4, hexadiène-1,5, vinylnorbornène, éthylidènenorbornène.

Le système catalytique précité est tout particulièrement utilisable pour la polymérisation des mono-oléfines en
 25 C_2 à C_{12} , comme par exemple éthylène, propène, butène-1 et hexène-1.

On peut notamment polymériser une mono-oléfine unique en C_2 à C_{12} , par exemple éthylène, propène, butène-1 hexène-1, au contact du système catalytique en vue de produire l'homopolymère correspondant à cette mono-oléfine.

30 On peut encore polymériser des mélanges d'au moins deux oléfines en C_2 à C_{12} au contact dudit système catalytique, en vue de produire des copolymères desdites oléfines. On peut notamment polymériser des mélanges d'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfines en C_3 à C_{12} , lesdits mélanges, lorsqu'ils sont au contact du
 35 système catalytique, renfermant une proportion molaire globale d'alpha-oléfines en C_3 à C_{12} comprise entre 0,1 et 90% et de préférence entre 1 et 60%.

On peut également polymériser des mélanges de propène avec l'éthylène et/ou une ou plusieurs alpha-oléfines en C_4 à C_{12} , lesdits mélanges, lorsqu'ils sont au contact du système

catalytique, renfermant une proportion molaire globale d'éthylène et/ou d'alpha-oléfines en C_4 à C_{12} comprise entre 0,1 et 90 % et de préférence entre 1 et 60 %.

On peut encore polymériser des mélanges d'éthylène
5 et de propène, avec ou sans autres alpha-oléfines ou diolé-
fines, tels que le rapport molaire éthylène:propène soit
compris entre 0,02 et 50 et de préférence entre 0,05 et 1.

La polymérisation des oléfines précitées, et en
particulier des mono-oléfines en C_2 à C_{12} prises seules ou
10 en mélanges, comme indiqué plus haut, au moyen du système
catalytique défini précédemment peut être mise en oeuvre
en suspension dans un milieu liquide inerte, et notamment
dans un hydrocarbure aliphatique tel que n-heptane, n-hexane,
isobutane, ou encore dans l'une au moins des oléfines à
15 polymériser maintenue à l'état liquide ou hypercritique.

Les conditions opératoires, notamment températures,
pressions, quantité de système catalytique, pour ces polymérisations
en phase liquide sont celles, qui sont habituellement proposées pour
des cas similaires faisant appel à des systèmes catalytiques
20 conventionnels de type Ziegler Natta supporté ou non.

Par exemple pour une polymérisation conduite en
suspension dans un milieu liquide inerte, on opère à des
températures inférieures à la température de dissolution ou
éventuellement de ramollissement du polymère dans ledit
25 milieu et sous des pressions voisines de la pression atmos-
phérique ou supérieures à cette dernière. Dans le cas d'une
polymérisation en milieu propène liquide, les pressions
peuvent être comprises entre la pression atmosphérique et
50 bars et les températures ont des valeurs telles que ledit
30 milieu forme une phase liquide à la pression de polymérisation.

Le système catalytique obtenu par association de la
composante de métal de transition suivant l'invention avec un
cocatalyseur et éventuellement un donneur d'électrons tels
que définis plus haut, peut être encore utilisé pour la poly-
35 mérisation en phase gazeuse des oléfines ou des mélanges
d'oléfines, qui viennent d'être cités. En particulier on peut
polymériser en phase gazeuse, au contact dudit système cata-
lytique, un mélange d'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-
oléfines en C_3 à C_{12} telles que propène, butène-1, hexène-1,

méthyl-4 pentène-1 et octène-1, renfermant, lorsqu'il est au contact du système catalytique, une proportion molaire de l'alpha-oléfine ou des alpha-oléfines en C_3 à C_{12} comprise entre 0,1 et 90 %, et de préférence entre 1 et 60 %, en vue
5 de produire un copolymère éthylène/alpha-oléfine à teneur molaire minoritaire en alpha-oléfine en C_3 à C_{12} , connu sous le nom de polyéthylène linéaire basse densité.

La polymérisation en phase gazeuse de l'oléfine ou des oléfines au contact du système catalytique peut être
10 effectuée dans tout réacteur permettant une polymérisation en phase gazeuse et en particulier dans un réacteur à lit agité ou à lit fluidisé. Les conditions de mise en oeuvre de la polymérisation en phase gazeuse, notamment température, pression, injection de l'oléfine ou des oléfines dans le
15 réacteur à lit agité ou à lit fluidisé, contrôle de la température et de la pression de polymérisation, sont analogues à celles proposées dans l'art antérieur pour la polymérisation en phase gazeuse des oléfines. On opère généralement à une température inférieure au point de fusion T_f du polymère ou
20 copolymère à synthétiser, et plus particulièrement comprise entre -20°C et $(T_f - 5)^{\circ}\text{C}$, et sous une pression telles que l'oléfine ou les oléfines, et éventuellement les autres monomères hydrocarbonés présents dans le réacteur soient essentiellement en phase vapeur.

25 La polymérisation en suspension ou en phase gazeuse peut être réalisée en présence d'un agent de transfert de chaînes, notamment hydrogène ou encore alcoyl zinc tel que zinc diéthyle, de manière à contrôler l'indice de fusion du polymère ou copolymère à produire. L'agent de transfert de
30 chaînes préféré est l'hydrogène, que l'on utilise en quantité pouvant aller jusqu'à 80 %, et se situant de préférence entre 0,1 et 40 % du volume de l'ensemble oléfines et hydrogène amené au réacteur.

La composante de métal de transition suivant
35 l'invention peut encore être utilisée comme composante de métal de transition pour la préparation du solide hydrocarboné actif, utilisable pour polymériser des oléfines, tel que défini dans la demande de brevet français N°83 03229 du

28 Février 1983 au nom de la demanderesse.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

EXEMPLE 1 :

On opérait dans un réacteur en verre de 1 litre
5 équipé d'un dispositif d'agitation et muni d'une double
enveloppe parcourue par un fluide caloporteur pour le maintien
du réacteur en température .

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère
d'azote, on introduisait 30 g d'une poudre, séchée et dégazée
10 à l'azote, de polyéthylène basse densité linéaire, ladite
poudre présentant un diamètre moyen de particules égal à 85
microns et un volume poreux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Au contenu du réacteur maintenu sous agitation
à 40°C on ajoutait 10 cm^3 d'une solution de dibutylmagné-
15 sium dans l'heptane renfermant 30,3 g de magnésium par litre,
ladite solution étant injectée dans le réacteur en deux
fractions de 5 cm^3 et chacune des additions de solution
étant suivie d'un stripage de l'heptane par un courant d'azote.

On amenait le réacteur à température ambiante et,
20 tout en maintenant l'agitation , on procédait à la chloration
de la poudre chargée du composé de magnésium par injection
d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure
pendant 40 minutes. L'excès d'HCl retenu dans la poudre était
ensuite éliminé par balayage à l'aide d'un courant d'azote.

25 Le réacteur était alors réchauffé à 44°C et en
maintenant cette température on ajoutait goutte à goutte au
contenu du réacteur 3 cm^3 d'une solution de TiCl_4 dans
l'heptane, ladite solution renfermant 55,2 g de titane par
litre. Après 20 minutes d'homogénéisation par agitation,
30 l'heptane résiduel contenu dans la poudre était éliminé par
balayage à l'azote.

Au cours des différentes opérations précitées, le
contenu du réacteur conservait la forme d'une masse solide
pulvérulente.

35 On obtenait alors un produit pulvérulent formant
la composante de métal de transition, ledit produit ayant la
granulométrie de la poudre de départ et renfermant, en poids

0,44 % de Ti, 1,04 % de Mg et 3,05 % de chlore. Ce produit était stocké en boîte à gants en atmosphère inerte.

EXEMPLE 2 :

On opérait dans un réacteur analogue à celui décrit dans l'exemple 1.

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère d'azote, on introduisait 50,3 g d'une poudre, sèche et dégazée à l'azote, de polyéthylène basse densité linéaire, ladite poudre ayant un diamètre moyen de particules égal à 85 microns et un volume poreux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Au contenu du réacteur maintenu sous agitation à 40°C on ajoutait 20 cm^3 d'une solution de dibutylmagnésium dans l'heptane renfermant 30,3 g de magnésium par litre, ladite solution étant injectée dans le réacteur en deux fractions de 10 cm^3 et chacune des additions de solution étant suivie d'un stripage de l'heptane emprisonné dans la poudre par un courant d'azote.

On amenait le réacteur à température ambiante et, tout en maintenant l'agitation, on procédait à la chloration de la poudre chargée du composé de magnésium par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 40 minutes. L'excès d'HCl contenu dans la poudre était ensuite éliminé par balayage à l'aide d'un courant d'azote.

Au contenu du réacteur, toujours maintenu à température ambiante et sous agitation, on ajoutait alors 105 cm^3 d'une suspension de TiCl_4 dans l'isopentane résultant du mélange de 100 cm^3 d'isopentane avec 5 cm^3 d'une solution de TiCl_4 dans l'heptane, cette solution renfermant 0,714 mole de TiCl_4 par litre, puis le contenu du réacteur était encore agité pendant 1 heure.

A l'issue de cette période, le contenu du réacteur était filtré et le produit solide résultant de cette filtration était soumis à un balayage par un courant d'azote pour stripper l'isopentane et l'heptane résiduels jusqu'à l'obtention d'une poudre s'écoulant librement.

Le produit pulvérulent ainsi obtenu, qui constitue la composante de métal de transition, avait une granulométrie

correspondant à celle de la poudre de départ et renfermait, en poids, 0,116 % de Ti, 1,09 % de Mg et 3,1 % de Cl. Ce produit était stocké en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

5 EXEMPLE 3 :

On opérait dans un réacteur analogue à celui utilisé dans l'exemple 1.

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère d'azote, on introduisait 30,3 g d'une poudre, sèche et
10 dégazée à l'azote, de polyéthylène basse densité linéaire, ladite poudre ayant un diamètre moyen de particules égal à 85 microns et un volume poreux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Au contenu du réacteur, maintenu sous agitation à 40°C , on ajoutait $18,5 \text{ cm}^3$ d'une solution de dibutylmagné-
15 sium dans l'heptane renfermant 30,3 g de magnésium par litre, ladite solution étant injectée dans le réacteur en quatre fractions égales et chacune des additions de solution étant suivie d'un stripage de l'heptane par un courant d'azote.

On amenait ensuite le réacteur à température
20 ambiante et, tout en maintenant cette température et une certaine agitation du contenu du réacteur, on procédait à la chloration de la poudre chargée du composé de magnésium par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 40 minutes. L'excès d'HCl n'ayant pas
25 réagi était éliminé par balayage à l'aide d'un courant d'azote.

On connectait alors au réacteur un dispositif bulle à bulle renfermant 5 cm^3 de TiCl_4 pur et, en maintenant le réacteur sous agitation à une température de 40°C , on
30 entraînait dans ledit réacteur le TiCl_4 contenu dans le dispositif bulle à bulle par stripage effectué à 40°C au moyen d'un courant d'azote. A la fin de l'opération de stripage $4,8 \text{ cm}^3$ de TiCl_4 étaient passés sous forme de vapeurs dans le réacteur.

35 A l'issue de cette opération le contenu du réacteur était encore maintenu sous agitation pendant 15 minutes.

On obtenait un produit pulvérulent constituant la composante de métal de transition, ledit produit ayant une

granulométrie correspondant à celle de la poudre de départ et renfermant, en poids, 0,094 % de Ti, 1,7 % de Mg et 5 % de Cl. Ce produit était stocké en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

5 EXEMPLE 4 :

On opérait dans un réacteur analogue à celui utilisé dans l'exemple 1.

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère d'azote, on introduisait 30,2 g de poudre, sèche et dégazée
10 à l'azote, de polyéthylène basse densité linéaire, ladite poudre ayant un diamètre moyen de particules égal à 90 microns et un volume poreux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Au contenu du réacteur, maintenu sous agitation à 40°C , on ajoutait 30 cm^3 d'une solution dans l'heptane d'un
15 complexe de dibutylmagnésium et de triéthylaluminium commercialisé sous le nom de MAGALA 7,5 et présentant un rapport molaire dibutylmagnésium : triéthylaluminium égal à 7,5:1, ladite solution renfermant 10,9 g de magnésium et 1,6g d'aluminium par litre. L'injection du volume précité de cette
20 solution dans le réacteur était réalisé en six fractions de 5 cm^3 , chaque addition étant suivie d'un stripage de l'heptane par un courant d'azote.

On amenait ensuite le réacteur à température ambiante et, tout en maintenant cette température et une
25 certaine agitation du contenu du réacteur, on procédait à la chloration de la poudre chargée du composé de magnésium et d'aluminium par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 40 minutes. L'HCl n'ayant pas réagi était éliminé par balayage à l'azote.

30 Au contenu du réacteur, toujours maintenu à température ambiante et sous agitation modérée, on ajoutait 6 cm^3 d'une solution de TiCl_4 dans l'hexane, ladite solution renfermant 0,667 mole de TiCl_4 par litre.

On amenait ensuite le réacteur à une température
35 de 40°C et soumettait le contenu du réacteur, maintenu à ladite température, à un stripage à l'aide d'un courant d'azote pour éliminer l'hexane.

Au cours des diverses opérations précitées, le

produit contenu dans le réacteur conservait la forme d'une masse solide à l'état divisé s'écoulant librement.

Le produit pulvérulent obtenu, qui constitue la composante de métal de transition, avait une granulométrie
5 correspondant à celle de la poudre de départ et renfermait, en poids, 0,18 % de Ti, 1,08 % de Mg et 4,46 % de Cl. Ce produit était stocké en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

EXEMPLE 5 :

On opérait dans un réacteur analogue à celui
10 utilisé dans l'exemple 1.

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère d'azote, on introduisait 50 g de poudre, séchée sous vide, de polyéthylène basse densité linéaire, ladite poudre ayant un diamètre moyen de particules égal à 680 microns et
15 présentant un volume poreux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Au contenu du réacteur, maintenu sous agitation à une température de 40°C , on ajoutait $7,8 \text{ cm}^3$ d'une solution d'hexa isobutyltétraluminoxane dans l'hexane, ladite solution renfermant en poids 20 % du composé alumin-
20 noxane soit 4,35 % d'aluminium, puis après homogénéisation du milieu sous l'effet de l'agitation on éliminait l'hexane par stripage au moyen d'un courant d'azote.

On ajoutait alors au contenu du réacteur, toujours maintenu à 40°C sous agitation, 5 cm^3 d'une solution de
25 n-butyléthylmagnésium (formule : $(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)$) dans l'heptane, ladite solution renfermant 32,2 g de magnésium par litre, puis après homogénéisation du milieu l'heptane était éliminé par stripage à l'aide d'un courant d'azote.

On amenait ensuite le réacteur à température
30 ambiante et, tout en maintenant cette température et une agitation modérée du contenu du réacteur, on procédait à la chloration de la poudre, traitée par le composé alumin-oxane et chargée de composé de magnésium, par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 50
35 minutes. L'HCl n'ayant pas réagi était éliminé par balayage à l'azote du contenu du réacteur, après avoir réchauffé ce dernier à 40°C .

Au contenu du réacteur, maintenu à 40°C sous agitation modérée, on ajoutait, goutte à goutte, 5 cm³ d'une solution de TiCl₄ dans l'heptane, ladite solution renfermant 38,4 g de TiCl₄ par litre, puis après homogénéisation du milieu on éliminait l'heptane par stripage au moyen d'azote.

5 Le produit pulvérulent contenu dans le réacteur, qui constituait la composante de métal de transition, était alors additionné de 6 cm³, ajoutés en deux fractions de 3 cm³, d'une solution de triéthylaluminium à 50 % en volume dans l'heptane. A l'issue de cette addition et après homo-
10 généisation du milieu, l'heptane résiduel était éliminé par stripage au moyen d'un courant d'azote.

Le produit obtenu, constitué de la composante de métal de transition activée par le triéthylaluminium ajouté en tant que cocatalyseur, forme un système catalytique
15 complet susceptible de polymériser les oléfines.

Ledit système catalytique avait une granulométrie comparable à celle du polymère support de départ et renfermait, en poids, 0,093 % de Ti, 0,32 % de Mg et 2 % de Cl et présentait un rapport du nombre d'atomes d'aluminium, apportés
20 par le triéthylaluminium utilisé comme cocatalyseur, au nombre d'atomes de titane égal à 20. Ledit système catalytique était stocké en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

Au cours des diverses opérations précitées conduisant à passer du support polymère pulvérulent au système
25 catalytique, le produit contenu dans le réacteur conservait la forme d'une masse solide divisée s'écoulant librement.

EXEMPLE 6 :

On opérait dans un réacteur horizontal, du type mélangeur à ruban, d'une capacité de 3,5 litres.

30 Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère d'azote, on introduisait 500 g d'une poudre, préalablement séchée sous vide, d'un polyéthylène haute densité ayant un indice de fusion égal à 7 et une densité de 0,960, ladite poudre ayant un diamètre moyen de particules égal à 190
35 microns et un volume poreux de 0,11 cm³/g.

Au contenu du réacteur, maintenu à 50°C, on ajoutait, goutte à goutte en 30 minutes, 73 cm³ d'une solution de

dibutylmagnésium dans l'heptane, ladite solution renfermant 30,3 g de magnésium par litre, puis après homogénéisation du contenu du réacteur par agitation pendant 1 heure, on éliminait l'heptane par stripage à l'aide d'un courant d'azote pendant 3 heures.

On amenait ensuite le réacteur à température ambiante et, tout en maintenant cette température et une certaine agitation du contenu du réacteur, on procédait à la chloration de la poudre chargée du composé de magnésium par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 1 heure. L'HCl n'ayant pas réagi était éliminé par balayage à l'azote pendant 1 heure.

On réchauffait alors le réacteur à 50°C et ajoutait goutte à goutte au contenu dudit réacteur, en maintenant ladite température et une certaine agitation, 38 cm³ d'une solution de TiCl₄ dans l'heptane, ladite solution étant formée par 13,2g de TiCl₄ dilué par 250 cm³ d'heptane. A l'issue de cette addition, le milieu pulvérulent était homogénéisé par agitation pendant 30 minutes.

Le produit pulvérulent contenu dans le réacteur, qui formait la composante de métal de transition, était alors additionné, en maintenant le milieu sous agitation à la température de 50°C, de 60 cm³ d'une solution de triéthylaluminium à 50 % en volume dans l'heptane, ledit volume de solution étant ajouté goutte à goutte en deux fractions de 30 cm³ chacune. L'addition de chaque fraction était suivie d'une homogénéisation par agitation et d'un stripage de l'heptane au moyen d'un courant d'azote.

Le produit obtenu, résultant de l'activation de la composante de métal de transition par le triéthylaluminium, forme un système catalytique susceptible à lui seul de polymériser les oléfines.

Ledit système catalytique avait une granulométrie comparable à celle de la poudre de départ et renfermait, en poids, 0,065 % de Ti, 0,39 % de Mg et 1,37 % de chlore et présentait un rapport du nombre d'atomes d'Al, apportés par le triéthylaluminium, au nombre d'atomes de Ti égal à 20. Ce système catalytique était stocké en boîte à gants sous

atmosphère d'azote.

Au cours des diverses opérations conduisant à passer du support polymère pulvérulent au système catalytique, le produit contenu dans le réacteur conservait la
5 forme d'une masse solide divisée s'écoulant librement.

EXEMPLE 7 :

On opérait dans un réacteur analogue à celui utilisé dans l'exemple 1.

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère
10 d'azote, on introduisait 50 g d'une poudre d'un polypropylène ayant un indice de fusion égal à 2, ladite poudre ayant été préalablement séchée par dégazage sous vide à température ambiante pendant 2 heures et présentant un diamètre moyen de particules égal à 250 microns et un
15 volume poreux de $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Au contenu du réacteur, maintenu à 50°C sous agitation, on ajoutait goutte à goutte $10,8 \text{ cm}^3$ d'une solution de di-n-hexylmagnésium dans l'heptane, ladite solution renfermant 18 g de magnésium par litre, puis après
20 homogénéisation du contenu du réacteur par agitation pendant 20 minutes, on éliminait l'heptane par stripage à l'aide d'un courant d'azote pendant 1 heure.

On amenait ensuite le réacteur à température ambiante et, tout en maintenant cette température et une
25 certaine agitation du contenu du réacteur, on procédait à la chloration de la poudre chargée du composé de magnésium par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 40 minutes. L'HCl n'ayant pas réagi était éliminé par stripage au moyen d'azote.

30 On réchauffait alors le réacteur à 50°C et ajoutait goutte à goutte au contenu dudit réacteur, en maintenant ladite température et une agitation modérée, 4 cm^3 d'une solution de TiCl_4 dans l'heptane, ladite solution étant formée en diluant 13,2 g de TiCl_4 par 250 cm^3 d'heptane. A
35 l'issue de cette addition, le milieu pulvérulent était homogénéisé par agitation pendant 15 minutes, puis soumis à un balayage par un courant d'azote pour éliminer l'heptane résiduel.

Le produit pulvérulent contenu alors dans le réacteur , qui constituait la composante de métal de transition, était alors additionné, en maintenant le milieu à la température de 50°C et sous agitation, de 3 cm³ d'une solution de triéthylaluminium à 50 % en volume dans l'heptane, ledit volume de solution étant ajouté goutte à goutte au contenu du réacteur. A la suite de cette addition, le contenu du réacteur était homogénéisé pendant 15 minutes par agitation puis l'heptane résiduel était éliminé par stripage au moyen d'un courant d'azote.

Le produit obtenu, résultant de l'activation de la composante de métal de transition par le triéthylaluminium forme un système catalytique susceptible de polymériser à lui seul les oléfines.

Ledit système catalytique avait une granulométrie correspondant à celle de la poudre de polypropylène de départ et renfermait, en poids, 0,08 % de Ti, 0,39 % de Mg et 1,25 % de Cl et présentait un rapport du nombre d'atomes d'Al, apportés par le triéthylaluminium, au nombre d'atomes de Ti égal à 30. Ce système catalytique était stocké en boîte à gants en atmosphère inerte.

Au cours des opérations conduisant à passer du support polymère pulvérulent au système catalytique, le produit contenu dans le réacteur conservait la forme d'une masse solide divisée s'écoulant librement.

EXEMPLE 8 :

On opérait dans un réacteur analogue à celui utilisé dans l'exemple 1.

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère d'azote, on introduisait 50 g d'une poudre, sèche et dégazée sous azote, de polyéthylène basse densité linéaire, ladite poudre ayant un diamètre moyen de particules égal à 680 microns et présentant un volume poreux de 0,2 cm³/g.

Au contenu du réacteur, maintenu sous agitation à une température de 45°C, on ajoutait 3 cm³ de tri n-hexylaluminium pur, puis homogénéisait le milieu par agitation pendant 30 minutes.

On introduisait alors dans le réacteur, ramené à :

40°C et maintenu sous agitation, 9,9 cm³ d'une solution de butyloctylmagnésium dans l'heptane, ladite solution renfermant 21 g de magnésium par litre, puis après homogénéisation du milieu on éliminait l'heptane résiduel par stripage au moyen d'un courant d'azote. Le composé butyloctylmagnésium répond à la formule moyenne
(n-C₄H₉)_{1,5} (n-C₈H₁₇)_{0,5}Mg.

On amenait ensuite le réacteur à température ambiante et, tout en maintenant cette température et une agitation modérée du contenu du réacteur, on procédait à la chloration de la poudre, prétraitée par le composé d'aluminium et chargée du composé de magnésium, par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 60 minutes. L'HCl n'ayant pas réagi était éliminé par stripage à l'aide d'un courant d'azote.

Au contenu du réacteur, ramené à 45°C et maintenu à cette température sous agitation modérée, on ajoutait alors, goutte à goutte, 1,5 cm³ d'une solution de TiCl₄ dans l'heptane, ladite solution renfermant 0,72 mole de TiCl₄ par litre, puis après homogénéisation du milieu par agitation pendant 45 minutes, on éliminait l'heptane résiduel par stripage à l'aide d'un courant d'azote.

Le produit pulvérulent contenu alors dans le réacteur, qui constituait la composante de métal de transition, était additionné de 7 cm³ d'une solution de triéthylaluminium à 50 % en volume dans l'heptane, puis le milieu était homogénéisé par agitation pendant 20 minutes et l'heptane résiduel était alors éliminé par balayage par un courant d'azote pendant 45 minutes.

Le produit obtenu, constitué de la composante de métal de transition activée par le triéthylaluminium, qui forme un système catalytique susceptible de promouvoir la polymérisation des oléfines, avait une granulométrie correspondant à celle du polymère support de départ. Ledit système catalytique renfermait, en poids, 0,112 % de Ti, 0,415 % de Mg et 2,6 % de Cl et présentait un rapport du nombre d'atomes d'aluminium, apportés par le triéthylaluminium, au nombre d'atome de titane égal à 30.

Ce système catalytique était stocké en boîte à gants sous atmosphère inerte.

Au cours des opérations conduisant à passer du support polymère pulvérulent au système catalytique, le produit contenu dans le réacteur gardait la forme d'une
5 masse solide pulvérulente s'écoulant librement.

EXEMPLE 9 :

On opérait dans un réacteur analogue à celui utilisé dans l'exemple 1.

Dans le réacteur séché et maintenu sous atmosphère
10 d'azote, on introduisait 30,2g d'une poudre, sèche et dégazée sous azote, de polyéthylène basse densité linéaire, ladite poudre ayant un diamètre moyen de particules égal à 85 microns et un volume poreux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, ainsi que 1,68g d'une poudre de silice pyrogénée préalablement séchée sous
15 vide à 200°C , ladite poudre de silice étant celle commercialisée par la société DEGUSSA sous le nom AEROSIL 200.

Au contenu du réacteur, maintenu sous agitation à 40°C , on ajoutait 17 cm^3 d'une solution de dibutylmagnésium dans l'heptane, ladite solution renfermant 30,3 g de magnésium
20 par litre. L'injection du volume précité de solution dans le réacteur était réalisé en quatre fractions égales, chaque addition étant suivie d'un stripage de l'heptane par un courant d'azote.

On amenait ensuite le réacteur à température
25 ambiante et, tout en maintenant cette température et une agitation modérée du contenu du réacteur, on procédait à la chloration de la poudre chargée du composé de magnésium par injection d'HCl anhydre dans le réacteur à raison de 0,6 mole/heure pendant 40 minutes. L'HCl n'ayant pas réagi était
30 éliminé par balayage à l'azote.

Au contenu du réacteur, ramené à 40°C et maintenu à cette température sous agitation modérée, on ajoutait alors, goutte à goutte, 8 cm^3 d'une solution de TiCl_4 dans l'heptane, ladite solution renfermant 0,485 mole de TiCl_4
35 par litre. A l'issue de cette addition, le contenu du réacteur était homogénéisé par agitation pendant 20 minutes puis l'heptane résiduel était éliminé par stripage au moyen d'un courant d'azote.

On obtenait un produit pulvérulent constituant la composante de métal de transition, ledit produit ayant une granulométrie correspondant à celle de la poudre de polymère servant de support et renfermant, en poids, 0,38 % de Ti, 1,42% de Mg et 5,4 % de Cl. Ce produit était stocké en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

Au cours des opérations conduisant à passer du support polymère pulvérulent à la composante de métal de transition, le produit contenu dans le réacteur gardait la forme d'une masse solide pulvérulente s'écoulant librement. La présence d'une faible quantité de silice pyrogénée dans la poudre apporte un effet anti-mottant et entraîne un écoulement amélioré de la masse pulvérulente aux différents stades de traitement de ladite masse.

EXEMPLE 10 :

On effectuait une série d'essais de préparation de copolymères éthylène/butène-1, encore appelés polyéthylènes basse densité linéaires, par copolymérisation d'un mélange d'éthylène et de butène-1 en phase gazeuse en présence de systèmes catalytiques utilisant les composantes de métal de transition ou les systèmes catalytiques préparés dans les exemples précédents et désignés ci-après par "catalyseurs" .

Les copolymérisations en phase gazeuse étaient réalisées dans un réacteur de 8,2 l équipé d'un agitateur tournant avec une vitesse de rotation de 400 tours/minute et maintenu à la température de 85°C pendant toute la durée de la copolymérisation.

Dans le réacteur, préalablement séché et mis sous vide, on introduisait successivement 1 bar absolu de butène-1, éventuellement une quantité appropriée de cocatalyseur, et à nouveau 1,5 bars absolus de butène-1, puis 1,5 bars absolus d'hydrogène et enfin 13 bars absolus d'éthylène. On introduisait alors dans ledit réacteur, par poussée avec 4 bars absolus d'azote, une quantité fixée de la composante de métal de transition ou du système catalytique obtenu dans les exemples précédents. On maintenait ensuite la pression dans le réacteur à la valeur de 21 bars

absolus par injection d'éthylène et de butène-1 dans un rapport molaire butène-1:éthylène égal à 0,0466.

En fin de réaction le réacteur était décomprimé, purgé à l'azote et refroidi. Le copolymère formé était
5 récupéré sous la forme d'une poudre.

Les conditions opératoires spécifiques à chaque essai et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau ci-après .

TABLEAU

N° de l'essai	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<u>CATALYSEUR :</u>								
. Origine	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
. Poids utilisé (g)	0,3053	0,899	0,488	0,3434	3,009	3,55	7,8	0,8269
. Diamètre moyen de particules (microns)	85	85	85	85	190	250	680	
. Rapport atomique Al:Ti sur le catalyseur a)	0	0	0	0	20	30	30	0
<u>Cocatalyseur ajouté au milieu de polymérisation:</u>								
. Nature	THA ^{b)}	THA+IPRA	IPRA ^{c)}	THA	THA	THA	-	THA
. Volume (cm ³)	2	5d) + 5d)	5d)	1,2	0,8	0,9		3
<u>Durée de la polymérisation (heures)</u>	3,5	2	1	1	4	4	3	4

a) : Al provient de l'addition de triéthylaluminium (en abrégé TEA) à la composante de métal de transition

b) : THA = tri n-hexylaluminium

c) : IPRA = isoprénylaluminium

d) : solutions à 18,6g/l d'IPRA ou à 236 g/l de THA dans l'heptane.

TABLEAU (suite)

N° de l'essai	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Copolymères obtenus								
• Poids (g)	835	495	80	225	1480	930	1065	1170
• Productivité (g de copolymère/g de Ti) :	621600	474000	173000	364000	757000	327000	950900	372300
• Densité	0,9215	0,918	0,920	0,9215	0,920	0,920	0,916	0,922
• MVA (g/cm^3 e)	0,344	0,429	0,400	0,332	0,350	0,370	0,353	0,388
• Diamètre moyen des particules du copolymère (microns)	750	1300		750	700	730	950	950
• Indice de fusion (MI 2,16)	0,7	1		1	1,5	0,15	0,08	1,1
• Indice de fluidité (MI 21,6)	22,5	30		33	51,9	6,8	3,5	4,1

e) : MVA = masse volumique apparente

EXEMPLE 11 :

On effectuait la synthèse d'un copolymère éthylène/
butène-1/hexène-1, entrant dans la gamme des produits
appelés polyéthylènes basse densité linéaires, par copolymé-
5 risation d'un mélange d'éthylène, de butène-1 et d'hexène-1
en phase gazeuse en utilisant un système catalytique faisant
appel à la composante de métal de transition préparée dans
l'exemple 9 associée à un cocatalyseur, à savoir le
tri n-hexylaluminium.

10 La copolymérisation était effectuée dans un réacteur
de 8,2 l équipé d'un agitateur tournant avec une vitesse de
rotation de 400 tours/minute et maintenu à la température
de 85°C pendant toute la durée de la copolymérisation.

Dans le réacteur, préalablement séché et mis sous
15 vide, on introduisait successivement 1 bar absolu d'un
mélange de butène-1 et d'hexène-1 dans un rapport molaire
hexène-1:butène-1 égal à 0,112, puis 3 cm³ du cocatalyseur,
à savoir tri n-hexylaluminium pur, 2 bars absolus du mélange
précité de butène-1 et d'hexène-1, 1,5 bars absolus d'hydro-
20 gène et enfin 12,5 bars absolus d'éthylène.

Lorsque le contenu du réacteur arrivait à la tempé-
rature de 85°C, on injectait dans ledit réacteur 0,7438 g de
la composante de métal de transition préparée dans l'exemple
9, cette injection étant réalisée par poussée à l'azote avec
25 maintien du débit d'azote jusqu'à l'obtention d'une pression
dans le réacteur égale à 21 bars absolus. On maintenait
ensuite la pression dans le réacteur à cette valeur en
injectant par heure 1000 litres normaux d'éthylène gazeux
et 170 cm³ d'un mélange liquide de butène-1 et d'hexène-1
30 dans un rapport molaire hexène-1:butène-1 égal à 0,112, ce
qui correspond à un rapport molaire butène-1:éthylène égal
à 0,036 et à un rapport molaire hexène-1:éthylène égal à
0,0043.

Au bout de quatre heures on arrêta l'injection
35 des oléfines puis le réacteur était décomprimé, purgé à
l'azote et refroidi.

On recueillait 1060 g de copolymère éthylène/
butène-1/hexène-1 se présentant sous la forme d'une poudre

ayant un diamètre moyen de particules égal à 900 microns.

Ledit copolymère avait une densité égale à 0,919 et une masse volumique apparente de 0,389 g/cm³ et il présentait un indice de fusion (MI 2,16) et un indice de fluidité (MI 21,6) égaux respectivement à 1,9 et 61,2.

La productivité de cette synthèse correspondait à 375000 g de copolymère par g de Ti.

EXEMPLE 12 :

On effectuait la synthèse d'un polyéthylène haute densité par polymérisation d'éthylène en suspension en utilisant un système catalytique faisant appel à la composante de métal de transition préparée dans l'exemple 8 associée à un cocatalyseur, à savoir le tri éthylaluminium.

Dans un ballon tricol en verre de 1 litre, préalablement purgé à l'azote, on introduisait 500 ml d'hexane et 2,5 millimoles de triéthylaluminium, puis après quelques minutes d'agitation 1,2 g de la composante de métal de transition préparée dans l'exemple 8.

La suspension ainsi réalisée était alors transférée, sous courant d'azote, dans un autoclave de 1,5 l, muni d'un système d'agitation et préalablement purgé à l'azote.

Une fois le transfert effectué, on mettait en marche l'agitation et le réacteur était amené à la température de 80°C. En maintenant cette température et l'agitation on introduisait alors dans l'autoclave de l'hydrogène jusqu'à atteindre une pression totale de 5,6 bars absolus puis de l'éthylène pour atteindre une pression totale de 12 bars absolus et l'on continuait ensuite l'injection d'éthylène pour maintenir la pression totale de l'autoclave à cette valeur de 12 bars.

Après 2 heures de réaction on arrêtait la polymérisation par décompression de l'autoclave et addition au contenu de ce dernier d'un mélange de méthanol et d'HCl à 10 % en poids d'HCl.

Le polymère formé était recueilli par filtration puis séché.

On obtenait ainsi 90 g de polyéthylène haute densité présentant un indice de fusion (MI $\frac{5,16}{190^{\circ}\text{C}}$)

égal à 1,75 et une densité de 0,956. La productivité de cette polymérisation correspondait à 67000 g de polymère par g de titane du système catalytique.

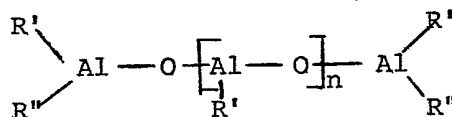
REVENDICATIONS

- 1- Procédé pour la préparation d'une nouvelle composante de métal de transition sur support polymère, utilisable comme élément constitutif d'un système catalytique de polymérisation d'oléfines, dans lequel on dépose un composé organométallique de magnésium sur un support polymère poreux à l'état divisé par imprégnation dudit support à l'aide d'une solution du composé de magnésium, dans un solvant inerte ne dissolvant pas le support, puis évaporation dudit solvant et l'on traite le support chargé du composé de magnésium au moyen d'une phase liquide renfermant au moins un composé d'un métal de transition choisi parmi Ti, V, Zr et Cr, lesdites opérations étant effectuées à des températures inférieures au point de ramollissement du support polymère, caractérisé en ce que l'on soumet le support chargé du composé de magnésium, avant ou après son traitement par le composé de métal de transition, à une chloration effectuée, en l'absence de solvant et à une température inférieure à la température de ramollissement du support polymère, au moyen d'un agent de chloration gazeux ou liquide utilisé en quantité au moins égale à la quantité stoechiométrique pour une chloration complète des composés organométalliques présents au sein du support.
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'imprégnation du support polymère par la solution du composé de magnésium est réalisée en une ou plusieurs étapes en utilisant dans chaque étape un volume de solution de composé de magnésium tel que le produit résultant de la mise en contact dudit support polymère avec ledit volume de solution conserve la forme d'une masse solide à l'état divisé et en effectuant une évaporation du solvant inerte à l'issue de chacune des étapes d'imprégnation.
- 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le support polymère poreux à l'état divisé est une poudre d'un polymère thermoplastique et en particulier une poudre d'une polyoléfine, notamment polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité radicalaire,

polypropylène et copolymères d'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfinés en C_3 à C_{12} .

- 4- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la poudre de support polymère a une granulométrie correspondant à un diamètre moyen de particules allant de 1 à 5000 microns et de préférence de 40 à 2500 microns.
- 5- Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la porosité de la poudre de support polymère correspond à un volume poreux allant de 0,005 à 3 cm^3/g , plus particulièrement de 0,01 à 1,5 cm^3/g et de préférence de 0,02 à 0,8 cm^3/g .
- 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, préalablement à l'opération de dépôt du composé de magnésium sur le support polymère à l'état divisé, on soumet ledit support à une opération de dégazage et de séchage par traitement à l'azote et/ou par action du vide.
- 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, préalablement à l'opération de dépôt du composé de magnésium sur le support polymère à l'état divisé, on traite ledit support par un composé organométallique d'un métal appartenant aux groupes I à III du Tableau Périodique des Eléments autre que le magnésium, ledit composé organométallique étant en particulier un composé organométallique, notamment un composé alcoylé, du lithium, du sodium, du zinc ou de l'aluminium.
- 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit composé organométallique est choisi parmi les alcoylaluminium de formule $AlR_xCl_{(3-x)}$, dans laquelle R représente un radical alcoyle en C_1 à C_{12} , plus particulièrement en C_2 à C_8 , et x est un nombre tel que $1 \leq x \leq 3$.
- 9- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit composé organométallique est choisi parmi les composés aluminoxanes de formule

35



dans laquelle R' désigne un radical alcoyle en C_1 à C_{16}

et de préférence en C_1 à C_{12} , les R'' forment ensemble un radical bivalent -O- ou désignent chacun un radical R' et n est un nombre entier prenant les valeurs de 0 à 20 et de préférence de 0 à 12.

- 5 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé aluminoxane est choisi parmi ceux pour lesquels, dans la formule les définissant, R' et R'' désignent chacun un radical alcoyle en C_1 à C_6 et n est un nombre entier allant de 0 à 8.
- 10 11- Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le traitement du support polymère par le composé organométallique est réalisé par mise en contact dudit support avec une phase liquide constituée soit par une solution du composé organométallique dans
15 un solvant inerte ne dissolvant pas ledit support ou par ledit composé organométallique s'il est liquide, ladite mise en contact étant réalisée, de préférence, en une ou plusieurs étapes en utilisant dans chaque étape un volume de ladite phase liquide tel que le
20 produit résultant de cette mise en contact conserve la forme d'une masse solide à l'état divisé et en effectuant une évaporation du solvant, éventuellement présent, à l'issue de chacune des étapes.
- 25 12- Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que le traitement du support polymère, préalablement à l'opération de dépôt du composé de magnésium, est réalisé à une température inférieure au point de ramollissement dudit support et notamment entre -40°C et $+70^{\circ}\text{C}$.
- 30 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que, préalablement à l'opération de dépôt du composé de magnésium sur le support polymère, on incorpore audit support de 0,01 % à 8 % en poids d'une silice micronisée.
- 35 14- Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le composé de magnésium déposé sur le support polymère répond à la formule $Y_aMg_mX_b$, dans laquelle Y désigne un radical alcoyle ou alcoxy en

- C_1 à C_{12} , de préférence en C_1 à C_8 , X représente un radical Y ou un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, m est un nombre égal ou supérieur à 1 et a et b sont des nombres égaux ou supérieurs à zéro et tels que $a + b = 2m$.
- 5 15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le composé de magnésium déposé sur le support polymère consiste en un complexe constitué par le produit de réaction du composé de magnésium de formule
- 10 $Y_aMg_mX_b$ avec un composé aluminosilicate suivant la revendication 8 ou 9 ou un composé aluminium alcoyle de formule $Al(R)_3$, R désignant un radical alcoyle en C_1 à C_{12} et de préférence en C_2 à C_8 , en quantités telles que le rapport du nombre de moles du composé de magnésium au nombre de moles du composé aluminosilicate ou
- 15 $Al(R)_3$ soit compris entre 0,1 et 100 et de préférence entre 0,2 et 50.
- 20 16- Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'imprégnation du support polymère est réalisée à des températures comprises entre $-40^\circ C$ et $+60^\circ C$.
- 25 17- Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'évaporation du solvant faisant suite à chaque étape d'imprégnation du support polymère par la solution du composé de magnésium est effectuée par stripage au moyen d'un gaz inerte ou par distillation sous pression réduite, lesdites opérations de stripage ou de distillation étant réalisées à des températures allant de la température ambiante à $70^\circ C$.
- 30 18- Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la chloration du support polymère imprégné du composé de magnésium est réalisée à des températures entre $-30^\circ C$ et $+70^\circ C$ et de préférence entre $10^\circ C$ et $60^\circ C$.
- 35 19- Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'agent de chloration est choisi parmi HCl anhydre, chlore, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , $SiCl_4$, $COCl_2$, $NOCl$, chlorures d'acide de formule R_1COCl , chlorure

- d'hydrocarbyle de formule R_1Cl et chlorosilanes de formule $(R_2)_tSiCl_{(4-t)}$, avec dans ces formules R_2 représentant un atome d'hydrogène ou un radical R_1 , t étant un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3 et R_1 désignant un radical alcoyle en C_1 à C_6 ou un radical aryle, aralkyle ou alkaryle en C_6 à C_{12} , l'agent de chloration préféré étant HCl anhydre.
- 5
- 20 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que la quantité d'agent de chloration
- 10 utilisée est telle que le rapport du nombre d'atomes de chlore fourni par l'agent de chloration au nombre d'atomes de magnésium déposé sur le support est compris entre 2 et 100.
- 21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le traitement du produit chloré par
- 15 le composé de métal de transition est réalisé par mise en contact dudit produit chloré avec une solution ou une suspension du composé de métal de transition dans un milieu liquide inerte ne dissolvant pas le polymère
- 20 support, notamment dans un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique.
- 22 - Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la mise en contact du produit chloré avec la solution
- 25 ou suspension du composé de métal de transition est effectuée en ajoutant ladite solution ou suspension au produit chloré en une ou plusieurs fois de telle sorte que la masse réactionnelle reste sous la forme d'une
- 30 masse solide à l'état divisé durant toute la durée du traitement et en éliminant le liquide inerte après chaque addition par balayage au moyen d'un gaz inerte ou par distillation sous pression réduite.
- 23 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le composé de métal de transition est un liquide et que ledit composé est déposé sur le support
- 35 chloré par entraînement à l'état de vapeurs.
- 24 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que le traitement du produit chloré par le composé de métal de transition est réalisé à des températures comprises entre $-30^{\circ}C$ et $+70^{\circ}C$ et de préférence entre $10^{\circ}C$ et $60^{\circ}C$.

- 25- Procédé selon l'une des revendications 1 à 24, caracté-
risé en ce que le composé de métal de transition est
choisi parmi TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_4 , VOCl_3 , CrCl_3 , CrO_3 ,
acétylacétonate de vanadium, acétylacétonate de chrome
5 et les composés de formule $\text{Ti}(\text{OR})_p\text{Cl}_{(4-p)}$ et $\text{Zr}(\text{OR})_p\text{Cl}_{(4-p)}$,
dans lesquelles R désigne un radical alcoyle en C_1 à C_{12}
et de préférence en C_2 à C_8 et p est un nombre entier
allant de 1 à 4.
- 10 26- Procédé selon l'une des revendications 1 à 25, caracté-
risé en ce qu'un donneur d'électrons, consistant en une
base de Lewis, est associé à la composante de métal de
transition soit à l'issue de la préparation de cette
dernière ou encore en un point quelconque de son pro-
cessus d'obtention.
- 15 27- Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que
la quantité de donneur d'électrons utilisée est telle que
le rapport du nombre d'atomes de magnésium de la compo-
sante de métal de transition au nombre de molécules de
donneur d'électrons soit compris entre 0,5 et 200 et de
20 préférence entre 1 et 100.
- 28- Procédé selon l'une des revendications 1 à 27, caracté-
risé en ce que les quantités de composé de magnésium, de
composé de métal de transition et de support polymère,
utilisées pour la préparation de la composante de métal
25 de transition, sont telles que ladite composante renferme,
en poids, de 0,01 % à 10 % et de préférence de 0,2 % à
5 % de magnésium et présente un rapport du nombre d'atomes
de magnésium au nombre d'atomes de métal de transition
allant de 0,5 à 100 et de préférence de 2 à 50.
- 30 29- Système catalytique de polymérisation des oléfines
résultant de l'association d'une composante de métal de
transition à un cocatalyseur choisi parmi les composés
organométalliques des métaux des groupes I à III du
Tableau Périodique des Eléments, et éventuellement à un
35 donneur d'électrons, caractérisé en ce que l'on utilise
une composante de métal de transition obtenue suivant
l'une des revendications 1 à 28.
- 30- Système catalytique selon la revendication 29, caracté-
risé en ce que la composante de métal de transition et

- le cocatalyseur sont associés dans des proportions telles que le rapport du nombre d'atomes de métal des groupes I à III du Tableau Périodique des Eléments issus du cocatalyseur au nombre d'atomes de métal de transition contenus dans ladite composante se situe entre 0,5 et 1000 et de préférence entre 1 et 400.
- 5 31- Système catalytique selon la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce que le cocatalyseur est choisi parmi l'isoprénylaluminium, les composés organomagnésium de formule $Y_a Mg_m X_b$ définis à la revendication 13 et les composés organo-aluminium de formule $Al(R'')_q M_r H_s$ dans laquelle M représente Cl ou OR'' , R'' désignant un radical alcoyle en C_1 à C_{12} , de préférence en C_2 à C_8 , et q, r et s sont des nombres tels que $1 \leq q \leq 3$, $0 \leq r \leq 2$ et $0 \leq s \leq 2$ avec $q + r + s = 3$.
- 10 32- Système catalytique selon la revendication 31, caractérisé en ce que le cocatalyseur répond à la formule $AlR_x Cl_{(3-x)}$, dans laquelle R désigne un radical alcoyle en C_1 à C_{12} , de préférence en C_2 à C_8 , et x est un nombre tel que $1 \leq x \leq 3$.
- 15 20 33- Procédé de synthèse d'un polymère ou copolymère oléfinique par mise en contact d'une ou plusieurs oléfines avec un système catalytique résultant de l'association d'une composante de métal de transition avec un cocatalyseur, et éventuellement un donneur d'électrons, caractérisé en ce que le système catalytique utilisé est celui selon l'une des revendications 29 à 32.
- 25 34- Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en suspension dans un milieu liquide inerte ou dans l'une au moins des oléfines à polymériser maintenue à l'état liquide ou hypercritique.
- 30 35- Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en phase gazeuse.
- 35 36- Procédé selon la revendication 33 ou 34, caractérisé en ce que l'oléfine ou les oléfines utilisées sont choisies parmi les mono-oléfines en C_2 à C_{12} , et notamment parmi l'éthylène, le propène, le butène-1 et l'hexène-1.

- 37- Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que l'on polymérise un mélange d'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfines en C_3 à C_{12} , notamment propène, butène-1, hexène-1, méthyl-4 pentène-1 et octène-1, ledit
- 5 mélange renfermant, lorsqu'il est au contact du système catalytique, une proportion molaire d'alpha-oléfines en C_3 à C_{12} comprise entre 0,1 et 90 % et de préférence entre 1 et 60 %.