



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005444A3

NUMERO DE DEPOT : 09100942

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 27 Juillet 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Octobre 1991 à 10H50 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : HUSEMANN Claude, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCÉDE DE PRÉPARATION DE CATALYSEURS DE POLYMERISATION DES OLEFINES, CATALYSEURS OBTENUS SELON CE PROCÉDE ET PROCÉDE POUR POLYMERISER LES OLEFINES EN PRÉSENCE DE CES CATALYSEURS.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 27 Juillet 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Procédé de préparation de catalyseurs de polymérisation des oléfines, catalyseurs obtenus selon ce procédé et procédé pour polymériser les oléfines en présence de ces catalyseurs.

La présente invention concerne un procédé de préparation de catalyseurs de polymérisation des oléfines, les catalyseurs obtenus selon ce procédé ainsi qu'un procédé pour polymériser les oléfines en présence de ces catalyseurs.

5 Il est connu de polymériser des oléfines, telles que l'éthylène, au moyen de catalyseurs contenant du chrome déposé sur un support qui peut être de la silice, de l'alumine, de la zirconie ou de la thoria. La synthèse de ces catalyseurs comprend le plus souvent une étape finale de calcination en atmosphère
10 oxydante, dans des conditions telles qu'une partie du chrome est convertie en chrome hexavalent (brevet US-A-2825721 (PHILLIPS PETROLEUM)).

Ces catalyseurs sont généralement obtenus par dispersion du support dans des solutions aqueuses ou organiques de composés du
15 chrome. La production industrielle de catalyseurs selon ce procédé implique le séchage des catalyseurs, le recyclage des solutions de chrome et le traitement des effluents susceptibles de contenir des composés du chrome avant leur rejet. Un tel procédé est long et complexe.

20 Un procédé plus simple consiste à effectuer un mélange, intime et exempt de solvant, de trioxyde de chrome (Cr_2O_3) et de support puis à le calciner (brevet IT-513721 (PHILLIPS PETROLEUM)). On améliore la dispersion du chrome sur le support en effectuant le mélange des réactifs à une température comprise
25 entre 93 et 190 °C (Brevet IT-541685 (PHILLIPS PETROLEUM)). Les catalyseurs ainsi obtenus présentent néanmoins une importante quantité d'agglomérats de sesquioxyde de chrome (Cr_2O_3), inactifs en polymérisation, qui se retrouvent inchangés dans les polymères dont ils altèrent les propriétés.

30 On a également décrit l'obtention de catalyseurs au chrome par mélange à sec des supports avec des composés organiques du

chrome suivi d'un traitement thermique sous atmosphère non oxydante comprenant des paliers successifs à 177 °C, 290 °C et 900 °C (Brevet US-A-3953413 (CHEMPLEX CO.)). Les catalyseurs obtenus selon ce procédé contiennent des résidus noirs de carbone et présentent des activités médiocres. Leurs performances peuvent être améliorées si l'on termine le traitement thermique par un post-traitement en milieu oxydant pendant une période suffisamment courte pour éliminer les résidus de carbone (Brevet US-A-4053437 (CHEMPLEX CO)). Une telle procédure particulièrement longue et complexe implique l'utilisation d'appareillages sophistiqués susceptibles de travailler en atmosphère inerte.

On a maintenant trouvé un procédé de préparation de catalyseurs de polymérisation des oléfines particulièrement simple qui n'implique pas l'utilisation de solvant et qui ne présente pas les inconvénients des procédés de ce type précédemment décrits.

La présente invention concerne à cet effet un procédé de préparation de catalyseurs de polymérisation des oléfines comprenant :

- a) le mélange d'un support contenant au moins un composé (A) tel que défini ci-dessous avec un sel de chrome;
- b) la préactivation dudit mélange par chauffage sous atmosphère oxydante, à une température inférieure à la température de fusion du sel de chrome pour obtenir un précurseur du catalyseur;
- c) l'activation de ce précurseur par calcination sous atmosphère oxydante, dans des conditions telles qu'une partie au moins du chrome soit convertie en chrome hexavalent.

Les supports susceptibles d'être utilisés dans le procédé selon l'invention sont des poudres contenant au moins un composé (A) choisi parmi les composés oxygénés des éléments des groupes IVb, IIIa, et IVa du Tableau Périodique (version publiée dans Handbook of Chemistry and Physics, 50^{me} édition, page B-3 1969-1970). On peut ainsi utiliser, à titre de composés (A), les oxydes de titane, de zirconium, d'aluminium, de silicium ou de thorium, le phosphate d'aluminium ou leurs mélanges. Les supports

donnant de particulièrement bons résultats sont les supports contenant à titre de composés (A) de la silice, de l'alumine, du phosphate d'aluminium ou des mélanges de ces composés.

5 Lorsque l'on souhaite obtenir des catalyseurs capables de produire des polymères présentant des poids moléculaires moyens moins élevés, reflétés par des indices de fusion (melt indexes) plus élevés, qui sont plus aisément transformables par les méthodes conventionnelles de mise en oeuvre, ces supports peuvent également contenir ou être mélangés avec un ou plusieurs autres
10 composés (B) choisis parmi les composés des éléments des groupes IVb et IIIa du Tableau Périodique tels que des composés de titane, de zirconium ou d'aluminium, les composés de titane étant le plus souvent préférés.

15 Le composé (A) est généralement le constituant principal de ces supports. Sa concentration est généralement au moins égale à 50 % en poids, de préférence supérieure à 90 % en poids et plus particulièrement supérieure à 93 % en poids par rapport au poids total du support. Les autres constituants du support sont généralement choisis parmi les composés (B).

20 Lorsque le composé (A) est une silice, les composés (B) donnant les meilleurs résultats sont les oxydes de titane, de zirconium et d'aluminium et le phosphate d'aluminium. Lorsque le composé (B) est un oxyde de titane ou de zirconium, sa concentration dans la silice est le plus souvent d'au moins 0,1 %, de
25 préférence d'au moins 0,5 %, plus particulièrement d'au moins 1 % en poids par rapport au poids total du support. En général la concentration en composé (B) ne dépasse pas 15 %, de préférence pas 10 % et plus particulièrement pas 6 % du poids total du support. Dans le cas des supports à base de silice qui
30 contiennent des composés de l'aluminium à titre de composé (B), la concentration en composés aluminiques, sensiblement plus élevée, est généralement comprise entre 0,1 et 50 % en poids par rapport au poids total de support. On obtient par exemple de très bons résultats lorsqu'on utilise des supports à base de silice
35 contenant jusqu'à 50 % en poids de phosphate d'aluminium ($AlPO_4$) ou en incorporant à cette silice de 0,5 à 20 % en poids

d'alumine.

Lorsque le composé (A) est une alumine, la concentration en Al_2O_3 dans le support est généralement supérieure à 80 % en poids, en particulier supérieure à 85 % en poids par rapport au poids total du support. Les supports à base d'alumine contenant de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 15 % en poids de phosphate d'aluminium ou de dioxyde de titane par rapport au poids total du support donnent de particulièrement bons résultats.

Dans le procédé selon l'invention, on peut également utiliser des supports dont le composé (A) est le phosphate d'aluminium. Les composés (B) sont alors le plus souvent choisis parmi la silice, l'alumine et le dioxyde de titane.

Les supports utilisables dans le procédé selon l'invention sont généralement constitués de particules de dimensions comprises entre 5 et 200 μm , caractérisées en outre par :

- une surface spécifique généralement supérieure à 3 m^2/g et de préférence supérieure à 150 m^2/g ; les surfaces spécifiques peuvent ainsi atteindre 900 m^2/g . Les supports les plus couramment utilisés ont une surface spécifique comprise entre 200 et 700 m^2/g , et
- un volume poreux compris entre 0,1 et 3,5 cm^3/g , de préférence entre 1 et 2,5 cm^3/g , plus particulièrement entre 1,2 et 2,2 cm^3/g .

Dans le procédé selon l'invention, il peut s'avérer avantageux d'utiliser des supports présentant une distribution granulométrique étroite.

De tels supports sont bien connus de la technique. Leur préparation peut être effectuée par exemple de manière conventionnelle selon les techniques de précipitation et de coprecipitation ou selon toute autre manière connue telle qu'en particulier la gélification de solutions colloïdales. Dans le cas particulier des supports contenant des composés de titane, ces composés peuvent également être introduits par imprégnation du support par une solution non aqueuse d'un alcoolate de titane, comme décrit dans le brevet US-A-3622521 (PHILLIPS PETROLEUM)

dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description.

Il va de soi que les supports utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent contenir plusieurs composés (A) et
5 plusieurs composés (B).

L'étape (a) du procédé selon l'invention consiste en la réalisation d'un mélange homogène du support et d'un sel de chrome. Ce mélange peut être effectué selon toutes les techniques connues. On préfère toutefois effectuer une simple mise en
10 contact de support avec le sel de chrome suivi d'une agitation de manière à obtenir un mélange raisonnablement homogène.

Lorsque le sel de chrome se présente sous la forme d'une poudre dont les grains sont relativement gros, il peut s'avérer utile de le broyer au préalable. La détermination précise des
15 conditions de mise en oeuvre de ce sel peut, dès lors, nécessiter quelques essais de routine préalables.

Le mélange du support et du sel de chrome est le plus souvent effectué à température ambiante. Dans le procédé de l'invention le mélange du support avec le sel de chrome se fait
20 en l'absence d'une quantité significative d'un solvant dudit composé de chrome.

Les sels de chrome susceptibles d'être utilisés dans le procédé selon l'invention sont des sels inorganiques du chrome tels que le chlorure, le nitrate, le sulfate de chrome ou tels
25 que le chromate ou bichromate d'ammonium et les sels organiques du chrome tels que l'acétate de chrome, le chromate de t-butyle ou l'acétylacétonate de chrome. Les sels organiques du chrome sont particulièrement préférés. Parmi eux l'acétylacétonate de chrome donne de particulièrement bons résultats.

30 La quantité de sel de chrome introduite dans le mélange est telle que le chrome y est présent dans des proportions variant de 0,05 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,25 à 2 % en poids par rapport au poids total du mélange.

35 Les différents sels se présentent généralement sous forme de poudre.

L'étape (b) de préactivation est effectuée par chauffage du mélange défini ci-dessus, sous une atmosphère oxydante, à une température inférieure à la température de fusion du sel de chrome de manière à obtenir un précurseur du catalyseur. On obtient en général de bons résultats lorsque la température de préactivation est inférieure d'au moins 5 °C, de préférence inférieure d'au moins 20 °C, plus particulièrement inférieure d'au moins 40 °C à la température de fusion dudit sel de chrome. Cette température est cependant supérieure à la température ambiante. En général cette température est supérieure d'un moins 30 °C et plus particulièrement d'au moins 60 °C à la température ambiante. Par exemple, lorsque la température de fusion du sel de chrome est voisine de 200 °C (acétate de chrome et acétyl-acétonate de chrome), la température optimale de préactivation est comprise entre 100 et 195 °C, les meilleurs résultats étant obtenus lorsqu'on préactive le mélange entre 125 et 190 °C.

Il va de soi que, lorsque les sels de chrome se décomposent à une température inférieure à leur température de fusion, la température de l'étape (b) de préactivation est inférieure à la température de décomposition dudit sel de chrome.

La durée du traitement de l'étape (b) est généralement comprise entre 0,5 et 18 heures, de préférence entre 1 et 6 heures. On obtient de particulièrement bons résultats lorsque l'on préactive le mélange pendant une durée comprise entre 1,5 et 3 heures. On peut procéder à cette opération en maintenant le catalyseur dans un réacteur à lit fixe, dans un réacteur à lit agité ou fluidisé ou encore dans un réacteur rotatif. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'étape (b) de préactivation est effectuée dans un réacteur à lit tournant ou dans un réacteur à lit fluidisé.

L'étape (b) de préactivation peut être effectuée sous une atmosphère d'air ambiant, d'air sec ou d'oxygène moléculaire. On opère de préférence sous une atmosphère d'air sec.

L'étape (b), et en particulier la température à laquelle il convient de la réaliser, est une caractéristique essentielle du procédé selon l'invention qui permet, lors de l'activation

ultérieure (étape (c)), d'assurer une bonne dispersion du chrome sur le support et d'éviter la formation d'agglomérats de Cr_2O_3 .

Le précurseur du catalyseur est ensuite généralement soumis à une étape (c) d'activation par calcination sous atmosphère oxydante de manière à obtenir des catalyseurs actifs pour la polymérisation des oléfines. Cette dernière étape a pour effet de transformer au moins une partie du composé de chrome en oxyde de chrome hexavalent.

Cette activation peut avoir lieu, de manière connue, par chauffage, en présence d'air éventuellement séché ou d'oxygène moléculaire, à une température d'au moins 300 °C, de préférence d'au moins 400 °C, plus particulièrement d'au moins 450 °C. La température de calcination ne dépasse en général pas 1200 °C, de préférence pas 1000 °C et plus particulièrement pas 950 °C. L'activation s'effectue pendant une durée généralement comprise entre 30 minutes et 50 heures et plus particulièrement entre 2 et 20 heures. On peut procéder à cette opération par exemple en maintenant le catalyseur dans un réacteur tubulaire en quartz sous balayage d'air sec ou en le maintenant dans un lit fluidisé par de l'air sec jusqu'à ce que la matière soit refroidie. La montée en température peut être effectuée de manière continue ou en observant un ou plusieurs paliers.

Il va de soi que l'étape (c) d'activation peut être effectuée directement après l'étape (b) de préactivation du mélange et dans le même réacteur.

Le chrome est généralement présent dans le catalyseur final en proportions variant de 0,05 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,25 à 2 % en poids de chrome sur base du poids total du catalyseur.

Un des avantages du procédé de préparation des catalyseurs de polymérisation des oléfines selon l'invention est qu'il conduit à des catalyseurs particulièrement actifs tout en étant particulièrement simple et aisé à mettre en oeuvre. En outre, il assure une bonne répartition des composés de chrome sur le support. De plus, ces catalyseurs sont le plus souvent exempts d'agglomérats de Cr_2O_3 susceptibles d'affecter la qualité des

polymères.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il permet de supprimer l'utilisation de solutions de composés de chrome et par conséquent le recyclage de ces solutions ainsi que le traitement des effluents.

La présente invention concerne également les catalyseurs de polymérisation des oléfines obtenus selon le procédé décrit ci-dessus. Ces catalyseurs présentent généralement de bonnes propriétés catalytiques. En particulier lorsque le sel de chrome est l'acétylacétonate de chrome, on obtient des catalyseurs très actifs qui présentent des temps d'induction, tels que définis plus loin, particulièrement courts.

La présente invention concerne enfin un procédé pour polymériser les oléfines en présence des catalyseurs décrits ci-dessus.

Les catalyseurs au chrome tels que décrits dans l'invention peuvent être utilisés pour la polymérisation et la copolymérisation des oléfines contenant de 2 à 8 atomes de carbone par molécule et en particulier pour la production d'homopolymères de l'éthylène et de copolymères de l'éthylène avec un ou plusieurs comonomères sélectionnés parmi les oléfines supérieures décrites ci-dessus. De préférence, ces comonomères sont le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, les 3- et 4-méthyl-1-pentènes ou le 1-octène. Des dioléfinés comprenant de 4 à 18 atomes de carbone peuvent également être copolymérisés avec l'éthylène. De préférence, les dioléfinés sont des dioléfinés aliphatiques non conjugués telles que le 1,4-hexadiène, des dioléfinés monocycliques non conjugués telles que le 4-vinylcyclohexène ou des dioléfinés alicycliques ayant un pont endocyclique telles que le dicyclopentadiène, les méthylène- et éthylidène-norbornènes ou des dioléfinés aliphatiques conjugués telles que le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène.

Les catalyseurs selon l'invention conviennent particulièrement bien pour la fabrication d'homopolymères de l'éthylène et de copolymères contenant au moins 90 %, de préférence au moins

95 % en poids d'éthylène. Les comonomères préférés sont le propylène, le 1-butène, le 1-hexène ou le 1-octène.

La polymérisation peut être effectuée selon n'importe quel procédé connu : en solution, en suspension dans un diluant hydrocarboné ou encore en phase gazeuse.

Les catalyseurs de l'invention trouvent une utilisation particulièrement intéressante dans les polymérisations en suspension pour la production de polymères présentant un large domaine de variation des indices de fluidité (melt indexes) et des distributions des masses moléculaires, ces deux paramètres étant contrôlables par les méthodes bien connues de la technique telles que par exemple les conditions de polymérisation, les conditions d'activation du support, sa morphologie, etc.

La polymérisation en suspension est effectuée dans un diluant hydrocarboné tel que les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques liquides, à une température telle que le polymère formé y soit insoluble. Les diluants préférés sont les alcanes linéaires tels que le n-butane, le n-hexane et le n-heptane ou les alcanes ramifiés tels que l'isobutane, l'isopentane, l'isooctane et le 2,2-diméthylpropane ou les cycloalcanes tels que le cyclopentane et le cyclohexane ainsi que les mélanges de ces diluants.

La température de polymérisation est choisie généralement entre 20 et 200 °C, de préférence entre 50 et 150 °C, en particulier entre 80 et 115 °C. La pression d'éthylène est choisie le plus souvent entre la pression atmosphérique et 50 bars, de préférence entre 4 et 20 bars, plus particulièrement entre 5 et 15 bars.

La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention. La signification des symboles utilisés dans ces exemples, les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesure de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

T_1 = température de préactivation (étape (b)) exprimée en °C.
 H_1 = durée de préactivation (étape (b)) exprimée en heure.

- T_2 = température de calcination (étape (c)) exprimée en °C.
 H_2 = durée de calcination (étape (c)) exprimée en heure.
 α = activité catalytique exprimée conventionnellement en
grammes de polymère insoluble, obtenus par heure et par
gramme de catalyseur et divisés par la fraction molaire
d'éthylène dans le diluant.
- t_{ind} = temps d'induction, défini comme étant le temps écoulé
entre l'introduction du catalyseur et l'apparition d'une
diminution de pression caractéristique du début de poly-
mérisation.
- MI = indice de fluidité exprimé en fondu, mesuré sous une
charge de 2,16 kg à 190 °C et exprimé en g/10 min (norme
ASTM D 1238).
- HLMI = indice de fluidité exprimé en fondu, mesuré sous une
charge de 21,6 kg à 190 °C et exprimé en g/10 min (norme
ASTM D 1238).

Exemples 1 à 4

A - Préparation des catalyseurs

Dans un récipient en verre, on mélange manuellement le
support, tel que renseigné dans le tableau I ci-dessous, avec une
quantité d'acétylacétonate de chrome dans des proportions telles
que la teneur en chrome du mélange soit égale à 10 g/kg (étape
(a)). Ce mélange est ensuite placé dans un réacteur à lit fluidisé
par de l'air sec et chauffé pendant une période H_1 , à la
température T_1 telles que renseignées dans le tableau I (étape
(b)). La température T_1 est inférieure à la température de fusion
de l'acétylacétonate de chrome (210 °C). Le précurseur du
catalyseur est ensuite activé dans le même réacteur par
traitement thermique à la température T_2 pendant une durée H_2
avant d'être ramené à température ambiante (étape (c)).

Les catalyseurs se présentent sous forme de poudres parfaitement
homogènes et exemptes d'agglomérats de Cr_2O_3 .

B - Polymérisation de l'éthylène - conditions de référence

Dans un autoclave de 3 l préalablement séché, et muni d'un
agitateur, on introduit 1 l d'isobutane puis on élève la tempé-
rature à 107 °C avant d'y réaliser une pression de 6,6 bars

d'éthylène et d'introduire 100 mg de catalyseur préparé selon A. La pression dans le réacteur en cours de polymérisation est maintenue constante par alimentation d'un débit mesuré d'éthylène. La réaction de polymérisation est arrêtée par
 5 dégazage lorsque la consommation d'éthylène calculée à partir de la mesure de débit correspond à une productivité de 2500 g de polyéthylène par gramme de catalyseur.

Dans le tableau I repris ci-dessous, sont mentionnées les conditions de préparation des catalyseurs et leurs performances
 10 en polymérisation.

Tableau I

<u>Exemples</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
<u>Support</u>	SiO ₂	SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂ /ZrO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
<u>Composition</u>				
(%) pds	100	97,7/2,3	94,3/5,7	87/13
Nom commercial	532	TICOGEL N°2	ZRCOGEL N°1	MS 13/110
Firme	GRACE	GRACE	GRACE	GRACE
<u>Préparation des catalyseurs</u>				
<u>étape (b)</u>				
T ₁	190	150	150	150
H ₁	2	2	2	2
<u>étape (c)</u>				
T ₂	815	815	700	815
H ₂	5	5	5	5
<u>Agglomérats</u>				
Cr ₂ O ₃	non	non	non	non
<u>Performances en polymérisation</u>				
Activité, α	45121	72848	36069	47203
t _{ind}	15	12	12	12
MI	1,51	0,72	0,34	0,15
HLMI	88,5	49,76	64	14,6

Exemples 5R à 8R

Ces exemples sont donnés à titre de comparaison.

Les catalyseurs des exemples 5R, 6R et 7R sont obtenus respectivement comme aux exemples 1, 2, et 3 mais en remplaçant l'acétylacétonate de chrome par du trioxyde de chrome.

Le catalyseur de l'exemple 8R est préparé comme à l'exemple 1 mais en omettant l'étape (b) de préactivation à la température T_1 .

Les résultats des essais de polymérisation effectués dans les conditions de référence sont repris dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

<u>Exemples</u>	<u>5R</u>	<u>6R</u>	<u>7R</u>	<u>8R</u>
<u>Support</u>	SiO ₂	SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂
<u>Composition (%)</u>	100	97,7/2,3	94,3/5,7	100
<u>Nom commercial</u>	532	TICOGEL N°2	MS 13/110	532
<u>Firme</u>	GRACE	GRACE	GRACE	GRACE
<u>Préparation des catalyseurs</u>				
<u>étape (b)</u>				
T ₁	190	150	150	-
H ₁	2	2	2	-
<u>étape (c)</u>				
T ₂	815	815	815	815
H ₂	5	5	16	5
<u>Agglomérats</u>				
Cr ₂ O ₃	oui	oui	oui	oui
<u>Performances en polymérisation</u>				
Activité, α	37563	33719	5622	31799
t _{ind}	16	20	22	22
MI	1,25	0,84	-	1,95
HLMI	71,4	49,3	3,6	91

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de préparation de catalyseurs de polymérisation des oléfines comprenant :

- 5 a) le mélange d'un support contenant au moins un composé (A) choisi parmi les composés oxygénés des éléments des groupes IVb, IIIa et IVa avec un sel de chrome;
- b) la préactivation dudit mélange par chauffage sous atmosphère oxydante, à une température inférieure à la température de fusion du sel de chrome pour obtenir un précurseur du catalyseur;
- 10 c) l'activation de ce précurseur par calcination, sous atmosphère oxydante, dans des conditions telles qu'une partie du chrome soit convertie en chrome hexavalent.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support contient, à titre de composés (A), de la silice, de l'alumine, du phosphate d'aluminium ou des mélanges de ces composés.

15

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le support contient en outre un ou plusieurs composés (B) choisis parmi les composés des éléments des groupes IVb et IIIa.

20

4 - Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sel de chrome est choisi parmi les sels inorganiques du chrome.

5 - Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sel de chrome est choisi parmi les sels organiques du chrome.

25

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le sel de chrome est l'acétylacétonate de chrome.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le sel de chrome est présent dans le mélange dans des proportions variant de 0,05 à 10 % en poids par rapport au poids total du mélange.

30

8 - Catalyseur de polymérisation des oléfines obtenu selon le procédé d'une quelconque des revendications 1 à 7.

9 - Procédé pour la polymérisation des oléfines en présence d'un catalyseur selon la revendication 8.

5 10 - Procédé selon la revendication 9 appliqué à la polymérisation de l'éthylène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9100942
BO 3143

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 050 858 (ACC CHEMICAL COMPANY) * page 3, ligne 20 - ligne 35 * ---	1-10	C08F10/02 C08F4/22
A	EP-A-0 055 866 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) * revendication 1 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
LA HAYE		05 JUIN 1992	
		SERRAVALLE M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9100942
BO 3143

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05/06/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2050858	14-01-81	US-A- 4246137	20-01-81
		BE-A- 883274	01-09-80
		CA-A- 1134340	26-10-82
		DE-A, C 3020598	04-12-80
		DE-C- 3051072	29-10-87
		FR-A, B 2457714	26-12-80
		JP-C- 1458786	28-09-88
		JP-A- 56028643	20-03-81
		JP-B- 63005135	02-02-88
		US-A- 4590246	20-05-86
US-E- RE31761	11-12-84		

EP-A-0055866	14-07-82	AU-B- 533369	17-11-83
		AU-A- 7910081	15-07-82
		CA-A- 1172236	07-08-84
		GB-A, B 2090157	07-07-82
		JP-C- 1584144	22-10-90
		JP-B- 2009603	02-03-90
		JP-A- 57135808	21-08-82
		US-A- 4397765	09-08-83
