

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.08.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 07.02.92 Bulletin 92/06.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : BP CHEMICALS S.N.C. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bailly Jean-Claude et Lalanne-Magné
Claudine.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : BP Chemicals S.N.C. A l'attention de M.
Dufrene J.P. Service Propriété Industrielle.

⑤4 Procédé de fabrication en phase gazeuse de polymères ou de copolymères de l'éthylène à l'aide d'un système catalytique de haute activité et produits obtenus.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabrication en phase gazeuse de polymères de l'éthylène ou de copolymères de l'éthylène avec une ou plusieurs alpha-oléfinés. Le procédé met en œuvre un catalyseur particulier obtenu par mise en contact d'un support successivement avec au moins un composé donneur d'électrons à hydrogène labile D₂, et avec un composé donneur d'électrons interne D₃ choisi parmi les esters d'acide aromatique, puis par deux mises en contact successives du support avec du tétrachlorure de titane séparées par un lavage à l'aide d'un hydrocarbure liquide, le dit support étant constitué de 80 à 99 % en mole de dichlorure de magnésium et de 1 à 20 % en mole d'un composé organique donneur d'électrons, D₁, exempt d'hydrogène labile. Ce procédé comporte une étape de prépolymérisation qui consiste à mettre en contact le catalyseur avec au moins une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone et un cocatalyseur (A).
La présente invention concerne également de nouveaux polyéthylènes linéaires ayant une densité allant de 0,880 à 0,910.



La présente invention concerne un procédé de fabrication en phase gazeuse de polymères de l'éthylène ou de copolymères de l'éthylène avec au moins une alpha-oléfine comportant de 3 à 12 atomes de carbone. Le procédé met en oeuvre un système catalytique très actif et permet de fabriquer très avantageusement des copolymères de l'éthylène de très basse densité.

On sait que les systèmes catalytiques de type Ziegler-Natta sont constitués pour la combinaison d'un catalyseur comprenant au moins un composé d'un métal de transition, tel que le titane, et d'un cocatalyseur comprenant au moins un composé organométallique d'un métal tel que l'aluminium. On sait par ailleurs, que les propriétés de ces catalyseurs peuvent être fortement influencées lorsque le composé de métal de transition est utilisé avec un support constitué par un composé minéral solide, tel que le chlorure de magnésium. Dans la technique de préparation d'un catalyseur supporté, les propriétés du support et le procédé de préparation du catalyseur qui consiste généralement à fixer le composé de métal de transition sur le dit support, ont une importance très grande sur les caractéristiques du catalyseur.

Il est connu selon le brevet français FR- 2 529 211 de polymériser des alpha-oléfines en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé par un procédé comportant une étape de prépolymérisation. Ce procédé met en oeuvre des systèmes catalytiques comprenant d'une part un catalyseur constitué par un support solide de chlorure de magnésium sur lequel a été déposé un composé de titane et d'autre part un cocatalyseur constitué de composés organoaluminiques. On constate cependant que les catalyseurs mis en oeuvre ont des teneurs en titane peu élevées et qu'ils présentent une activité relativement médiocre dans la polymérisation des oléfines, et notamment dans la polymérisation ou la copolymérisation de l'éthylène. En effet les polymères ou les copolymères sont fabriqués avec un faible rendement et ont des teneurs résiduelles en titane élevées ainsi que des teneurs résiduelles en chlore qui sont d'autant plus élevées que le catalyseur utilisé contient peu de titane. D'autre part, on a également constaté que le procédé était peu adapté à la fabrication en phase gazeuse de

copolymères qui se présentent sous forme de particules de nature relativement collante et qui ont tendance à former des agglomérats. En particulier, il a été constaté qu'il était très difficile de fabriquer dans un réacteur à lit fluidisé des polyéthylènes de très basse
5 densité linéaires, sans former une quantité importante d'agglomérats. Ce phénomène est particulièrement gênant, car il peut entraîner l'arrêt de la réaction de polymérisation.

Il a été maintenant trouvé un nouveau procédé de fabrication en phase gazeuse de polymères ou de copolymères de l'éthylène. Ce
10 procédé met en oeuvre un système catalytique présentant une haute activité, ce qui permet d'éviter les inconvénients cités auparavant. En particulier, il permet de fabriquer, avec une productivité élevée des polymères ou des copolymères de l'éthylène, ayant une très faible teneur en restes catalytiques. D'autre part ce procédé permet égale -
15 ment de fabriquer en phase gazeuse des copolymères de l'éthylène de nature relativement collante, et plus particulièrement des polyéthylènes de très basse densité linéaires, sans former d'agglomérats.

La présente invention a donc tout d'abord pour objet un
20 procédé de fabrication en phase gazeuse de polymères de l'éthylène ou de copolymères d'éthylène contenant en poids plus de 80 % d'éthylène et moins de 20 % d'une ou plusieurs alpha-oléfinés comportant de 3 à 12 atomes de carbone, ce procédé est caractérisé en ce que

25 1°) il met en oeuvre un catalyseur de type Ziegler Natta obtenu par mise en contact d'un support de dichlorure de magnésium successivement avec au moins un composé donneur d'électrons à hydrogène labile D¹ et avec un composé donneur d'électrons D²
choisi parmi les esters d'acide aromatique puis par
30 imprégnation et activation du support réalisées par au moins deux mises en contact successives du support avec du tétrachlorure de titane, séparées par un lavage à l'aide d'un hydrocarbure liquide, le dit support étant initialement préactivé par un composé organique donneur

d'électrons D exempt d'hydrogène labile et étant constitué de 80 % à 99 ¹% en mole de dichlorure de magnésium et de 1 à 20 % en mole de D¹, sous forme de particules sphériques ayant un diamètre moyen en masse de 5 à 100 microns et une distribution granulométrique telle que le rapport du diamètre moyen en masse, D_m au diamètre moyen en nombre D_n est inférieur à 2,

2°) et il comporte dans une première étape une prépolymérisation par mise en contact du dit catalyseur avec (i) au moins une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone et (ii) un cocatalyseur (A) constitué d'au moins un composé organométallique d'un métal appartenant au groupe II' ou III de la Classification Périodique des éléments et dans une deuxième étape une réaction de polymérisation en phase gazeuse réalisée par mise en contact du prépolymère préparé précédemment avec de l'éthylène ou avec un mélange comportant de l'éthylène et au moins une alpha-oléfine comportant de 3 à 12 atomes de carbone, dans une proportion telle que l'éthylène représente plus de 80 % du volume total des oléfines à polymériser.

Selon la présente invention, il est essentiel de préparer dans une première étape un prépolymère à l'aide d'un système catalytique constitué d'un catalyseur et d'un cocatalyseur (A). Le catalyseur comprend un support particulier à base de dichlorure de magnésium qui permet au catalyseur de posséder une teneur élevée en titane et une activité extrêmement forte dans la polymérisation ou la copolymérisation de l'éthylène. Ce support particulier est dit préactivé par un composé organique donneur d'électrons, D¹, qui est présent dans le dichlorure de magnésium en une quantité relativement importante. Le composé organique donneur d'électrons, D¹, est connu comme tel ou comme base de Lewis, possédant notamment un pouvoir complexant relativement faible vis-à-vis du dichlorure de magnésium.

35 Le composé D¹ est choisi avantageusement parmi des agents complexants

doux, tels que les éthers, les thioéthers, les amines, les amides, les sulfones, les sulfoxydes et les phosphines. Il ne peut pas être choisi parmi les agents susceptibles de réagir avec l'un des produits utilisés pour préparer le support ou le catalyseur. En particulier, le
5 composé D ne peut pas être choisi parmi les composés donneurs d'électrons¹ à hydrogène labile, tels que l'eau, les alcools ou les phénols, ou parmi les esters d'acide aromatique. Le composé organique donneur d'électrons, D, est de préférence un éther.

Le support préactivé¹ est caractérisé par le fait qu'il
10 contient une quantité relativement importante du composé organique donneur d'électrons, D. La composition du support préactivé comprend de 80 à 99 % en mole de dichlorure de magnésium¹ et de 1 à 20 % en mole du composé D. Cependant afin d'obtenir un catalyseur de haute activité et présentant une teneur en titane élevée, elle comprend avantageusement
15 de 80 à 95 % en mole de dichlorure de magnésium et de 5 à 20 % en mole du composé D. On a constaté que les catalyseurs sont les plus actifs, lorsque le support préactivé se présente sous la forme d'une composition homogène comprenant le dichlorure de magnésium et le composé D, c'est-à-dire une composition où le composé D est distri-
20 bué d'une façon uniforme à travers toute la particule de dichlorure de magnésium, en particulier du coeur à la périphérie de celle-ci. Il en résulte que pour obtenir un tel support préactivé, il est recommandé de le préparer selon des méthodes mettant en oeuvre des réactions de précipitation et non pas de simples mises en contact telles que celles
25 effectuées par broyage.

On a par ailleurs constaté que le support préactivé donne des catalyseurs très performants et d'une teneur élevée en titane, capable notamment de résister aux énormes contraintes de croissance pendant la polymérisation, lorsqu'il se présente sous une structure
30 essentiellement amorphe, c'est-à-dire une structure où les formes de cristallinité du dichlorure de magnésium déterminées à l'aide d'une analyse par diffraction aux rayons X ont disparu en grande partie ou sinon totalement.

Le support préactivé est, en outre, caractérisé par le fait
35 qu'il est constitué de particules sphériques ayant un diamètre moyen

en masse de 5 à 100 microns de préférence de 20 à 50 microns. Les particules ont une distribution granulométrique très étroite, telle que le rapport D_m/D_n du diamètre moyen masse, D_m , au diamètre moyen en nombre, D_n , est inférieur à 2. Plus particulièrement, la distribution granulométrique de ces particules peut être extrêmement étroite, telle que le rapport D_m/D_n est de 1,1 à 1,5 : on note l'absence pratiquement totale de particules de diamètre supérieur à $1,5 \times D_m$ ou inférieur à $0,6 \times D_m$; la distribution granulométrique peut également être appréciée par le fait que plus de 90 % en poids des particules d'un même lot sont compris dans le domaine $D_m \pm 10 \%$.

La surface spécifique des particules du support préactivé peut être de 20 à 100 m^2/g (BET), de préférence de 30 à 60 m^2/g (BET) et la densité de ces particules peut aller de 1,2 à 2,1 environ.

Le support préactivé, utilisé dans la présente invention, peut notamment être préparé en faisant réagir un composé de dialcoylmagnésium avec un composé organique chloré, en présence du composé organique donneur d'électrons, D. Comme composé de dialcoylmagnésium, on peut choisir un produit de formule $R^1 Mg R^2$ dans laquelle R^1 et R^2 sont des radicaux alcoyle identiques ou différents, comportant de 2 à 12 atomes de carbone. Une des propriétés importantes de ce composé de dialcoylmagnésium est d'être soluble tel quel dans le milieu hydrocarboné où sera effectuée la préparation du support. Comme composé organique chloré, on choisit un chlorure d'alcoyle de formule $R^3 Cl$ dans laquelle R^3 est un radical alcoyle secondaire ou, de préférence, tertiaire, comportant de 3 à 12 atomes de carbone. On préfère utiliser comme composé organique donneur d'électrons, D, un éther de formule $R^4 OR^5$ dans laquelle R^4 et R^5 sont des radicaux alcoyle identiques ou différents comportant de 1 à 12 atomes de carbone.

De plus, les divers réactifs mis en jeu pour la préparation du support préactivé doivent être utilisés dans les conditions suivantes :

- le rapport molaire $R^3 Cl / R^1 Mg R^2$ est de 1,5 à 2,5, de préférence de 1,95 à 2,2,
- le rapport molaire $D / R^1 Mg R^2$ est de 0,1 à 1,2, de préférence de 0,3 à 0,8.

La réaction entre $R MgR$ et $R Cl$, en présence du composé organique donneur d'électrons, D^1 , D^2 , D^3 est une précipitation qui a lieu sous agitation, au sein d'un hydrocarbure liquide. Le spécialiste sait que, dans ce cas, des facteurs physiques, tels que la viscosité du milieu, le mode et la vitesse d'agitation et les conditions de mise en oeuvre des réactifs peuvent, toutes choses égales par ailleurs, jouer un rôle important dans la forme, la structure, la taille et la distribution granulométrique des particules précipitées. Toutefois, pour obtenir le support préactivé, utilisé dans la présente invention et caractérisé notamment par une structure essentiellement amorphe, il est recommandé de réaliser la réaction de précipitation à une température relativement basse, allant de 10 à 80°C, de préférence de 10 à 50°C, et plus particulièrement de 15 à 35°C. Par ailleurs, il est recommandé que la réaction de précipitation se déroule extrêmement lentement, pendant une durée d'au moins 2 heures, de préférence une durée allant de 10 à 24 heures, de façon à permettre une organisation convenable du produit solide formé, en particulier l'insertion d'une quantité importante du composé D^1 et sa dispersion uniforme dans le solide précipité.

La préparation proprement dite du catalyseur à partir du support préactivé ainsi défini comporte les quatre étapes successives qui consistent :

- (a) à traiter le support préactivé par au moins un composé donneur d'électrons à hydrogène labile, D^1 ,
- (b) à traiter le support obtenu précédemment par au moins un composé donneur d'électrons interne D^2 choisi parmi les esters d'un acide aromatique, D^3 ,
- (c) à imprégner le support ainsi traité par du tétrachlorure de titane en une quantité molaire en excès par rapport au dichlorure de magnésium, puis à éliminer l'excès de tétrachlorure de titane non imprégné par au moins un lavage à l'aide d'un hydrocarbure liquide, et
- (d) à soumettre le support ainsi imprégné à un traitement d'activation par du tétrachlorure de titane, puis à laver le support ainsi traité à l'aide d'un hydrocarbure liquide.

Plus particulièrement, dans l'étape (a), le traitement du support préactivé est réalisé à l'aide d'un composé donneur d'électrons à hydrogène labile, D₁, afin d'obtenir un support apte à fixer ultérieurement une quantité² importante de tétrachlorure de titane. Ce traitement consiste, en réalité, à effectuer au sein du support préactivé un échange entre le composé organique donneur d'électrons, D₁, et le composé donneur d'électrons à hydrogène labile, D₂, dans des¹ conditions telles que cet échange soit pratiquement total, sans que pour autant la structure du support soit modifiée. En particulier, le composé D₂ présente un pouvoir complexant vis-à-vis du dichlorure de magnésium qui peut être supérieur à celui du composé D₁.

Le composé donneur d'électrons à hydrogène labile, D₁, est avantageusement choisi parmi l'eau, les alcools et les phénols². On utilise, de préférence, un alcool comportant de 1 à 12 atomes de carbone. Plus particulièrement, le composé D₂ est choisi parmi l'éthanol, le propanol, le n-butanol, le n-pentanol et le n-hexanol.

Ce traitement est avantageusement effectué sans que l'on puisse noter la moindre cristallisation du support ou un quelconque effritement des particules. Il est, en particulier, réalisé par mise en contact du support préactivé avec le composé D₂, utilisé en quantité comprise entre 0,2 et 1,2 moles, de préférence comprise entre 0,5 et 1,0 mole par mole de dichlorure de magnésium. En outre, il est particulièrement recommandé que la mise en contact soit réalisée à une température de 0°C à 50°C, de préférence de 10°C à 35°C, afin que l'échange puisse se dérouler sans modification sensible du support préactivé initial. Par ailleurs, il est avantageux de réaliser cette mise en contact sous agitation au sein d'un hydrocarbure liquide, tel que n-hexane. En pratique, cette mise en contact peut être effectuée de diverses façons possibles, par exemple par addition du composé D₂ à la suspension de support préactivé, maintenue sous agitation dans un hydrocarbure liquide. Généralement, on observe que la totalité du composé D₂ mis en oeuvre dans ce traitement est fixée dans le support et aucun changement dans la structure amorphe et dans la morphologie du support n'est mis en évidence. Le support ainsi traité par le composé D₂ peut être lavé une ou plusieurs fois à l'aide d'un

hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane, avant de passer à l'étape suivante.

Plus particulièrement, dans l'étape (b), le composé donneur d'électrons D est un ester d'acide aromatique qui est avantageusement
5 choisi parmi ³ le benzoate d'éthyle, le paratoluat de méthyle et le phthalate de dibutyle ou de diisobutyle. Le traitement par l'ester d'acide aromatique est réalisé dans des conditions telles que la structure et la morphologie du support ne soient pas sensiblement
10 modifiées. Il est notamment réalisé par mise en contact du support avec l'ester d'acide aromatique en quantité comprise entre 0,1 et 1 mole, de préférence comprise entre 0,2 et 0,8 mole par mole de dichlorure de magnésium. Il est, en outre, recommandé d'effectuer cette mise en contact à une température de 10°C à 60°C, de préférence
15 de 20°C à 50°C, afin de ne pas modifier sensiblement la morphologie du support. Il est avantageux de réaliser cette mise en contact sous agitation au sein d'un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane. En pratique, la mise en contact peut être effectuée de diverses façons possibles, en particulier par addition de l'ester d'acide aromatique à la suspension de support maintenue sous agitation dans un hydrocarbure
20 liquide. Le support ainsi traité peut être, le cas échéant, lavé une ou plusieurs fois à l'aide d'un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane, avant de passer à l'étape suivante.

Dans l'étape (c), le support traité par l'ester d'acide aromatique est imprégné par du tétrachlorure de titane qui peut être
25 utilisé pur ou en solution dans un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane. Cette imprégnation est réalisée par mise en contact du support avec du tétrachlorure de titane en quantité comprise entre 2 et 20 moles, de préférence comprise entre 5 et 15 moles par mole de dichlorure de magnésium. En outre, il est conseillé que l'imprégnation
30 soit réalisée à une température allant de -5°C à 120°C, et de préférence de 70°C à 100°C, afin que le support conserve une structure relativement amorphe qui lui permette de résister convenablement aux fortes contraintes de croissance pendant la polymérisation. Il est, en outre, avantageux de réaliser cette imprégnation sous agitation, et au
35 sein d'un hydrocarbure liquide tel que le n-hexane. En pratique,

l'imprégnation peut être effectuée de diverses façons, en particulier par addition, du tétrachlorure de titane dans la suspension de support, maintenue agitée, dans un hydrocarbure liquide. Le support ainsi imprégné est avantageusement lavé une ou plusieurs fois à l'aide d'un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane afin d'éliminer l'excès de tétrachlorure de titane non imprégné dans le support, avant de passer à l'étape suivante.

Dans l'étape (d), le support préparé à l'étape (c) est soumis à un traitement d'activation par du tétrachlorure de titane. Ce traitement consiste à mettre en contact le solide imprégné de titane avec du tétrachlorure de titane, utilisé pur ou en solution dans un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane. La quantité de tétrachlorure de titane mis en oeuvre est de 2 à 20 moles, de préférence de 5 à 15 moles par mole de dichlorure de magnésium. Il est, en outre, recommandé de réaliser la mise en contact à une température allant de 20 à 120°C, et de préférence de 70 à 120°C. Il est avantageux de réaliser l'étape d'activation sous agitation, au sein d'un hydrocarbure liquide tel que le n-hexane. En pratique, la mise en contact peut être effectuée de diverses façons, en particulier par addition du tétrachlorure de titane à la suspension de solide imprégné de titane dans un hydrocarbure liquide et par maintien du mélange ainsi obtenu sous agitation pendant une durée allant de 0,5 à 10 heures, de préférence de 1 à 4 heures. Le solide ainsi traité est avantageusement lavé une ou plusieurs fois à l'aide d'un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane. Le traitement d'activation peut consister en une ou plusieurs mises en contact de ce type. Le support ainsi traité peut contenir de 4 à 10 % en mole de titane par mole de magnésium.

Selon l'invention le système catalytique mis en oeuvre pour la préparation du prépolymère comprend en plus du catalyseur décrit précédemment un cocatalyseur (A). Le cocatalyseur (A) est choisi parmi les composés organométalliques d'un métal appartenant au groupe II ou III de la Classification Périodique des éléments, tels que les composés organoaluminiques, organomagnésiens ou organozinciques. Parmi les composés organoaluminiques, on peut utiliser un ou plusieurs composés organoaluminiques de formule générale $Al(R)_3$ dans laquelle R

est un radical alcoyle comportant de 1 à 8 atomes de carbone comme par exemple le triéthylaluminium, le triisobutylaluminium, le tri-n-hexylaluminium et le tri-n-octylaluminium.

Les quantités relatives molaires du cocatalyseur (A) par rapport au titane présent dans le catalyseur sont telles que le rapport molaire entre le métal du cocatalyseur (A) et le titane du catalyseur peut varier de 1 à 10 et de préférence de 2 à 5. En effet, on a noté que lorsque ce rapport est plus faible l'activité du système catalytique s'affaiblit.

Selon l'invention, le système catalytique utilisé lors de la première étape comprend éventuellement un composé donneur d'électrons externe D qui peut être choisi parmi les esters d'acide aromatique et les composés organiques du silicium tels que les dérivés du silane. En particulier, il peut être du benzoate d'éthyle, du paratoluat de méthyle ou du phényltriéthoxysilane. Le rapport molaire entre le composé donneur d'électrons externe D et le cocatalyseur (A) est d'au moins 0,1 et au plus 0,8, de préférence voisin de 0,3. Une quantité trop importante du composé D affaiblit l'activité du système catalytique. D'une manière très avantageuse, le système catalytique est totalement exempt de composé donneur d'électrons externe en particulier lorsqu'on prépare un prépolymère essentiellement à base d'éthylène.

Selon l'invention, lors de la première étape du procédé, on prépare un prépolymère par polymérisation ou par copolymérisation d'une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone. Cette alpha-oléfine peut être choisie parmi l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'octène-1 et le dodécène-1. Toutefois, il est avantageux de préparer un prépolymère par polymérisation d'éthylène ou de propylène seul ou d'un mélange d'alpha-oléfines contenant en mole au moins 80 %, de préférence 90 % d'éthylène ou de propylène. L'étape de prépolymérisation peut être réalisée en une ou plusieurs étapes consécutives et est arrêtée lorsque le prépolymère contient de 0,1 à 500 g, de préférence de 10 g à 400 g et plus particulièrement de 150 g à 300 g de prépolymère par millimole de titane.

Lors de cette étape, le prépolymère peut être préparé selon tous les moyens connus. Par exemple, il peut être préparé en suspension dans le propylène liquide à une température allant de 0°C à 80°C, de préférence de 10°C à 30°C. Il peut être également préparé en suspension dans un hydrocarbure liquide saturé, tel que n-hexane ou le n-heptane, à une température allant de 20°C à 80°C, de préférence de 30°C à 65°C. Par ailleurs, le prépolymère peut être préparé en phase gazeuse dans un réacteur à lit mécaniquement agité et/ou fluidisé, à une température allant de 10°C à 60°C, de préférence de 25°C à 40°C, et sous une pression totale allant de 0,1 à 5 MPa. Quel que soit le mode de préparation du prépolymère, afin de contrôler la quantité de prépolymère préparée, il est souhaitable de réaliser la prépolymérisation dans des conditions telles que la vitesse de prépolymérisation soit relativement lente. Cette vitesse est généralement inférieure ou égale à 150 g d'oléfine par heure et par millimole de titane du catalyseur. Cette vitesse peut être modulée notamment par la température de prépolymérisation ou les quantités relatives de catalyseur et de cocatalyseur (A).

L'étape de prépolymérisation réalisée selon la présente invention a pour principaux effets de respecter scrupuleusement la forme sphérique du support préactivé, sans modifier sa distribution granulométrique, et de préparer un prépolymère présentant des propriétés avantageuses et améliorées en vue de l'étape ultérieure de polymérisation en phase gazeuse. Les propriétés avantageuses et améliorées du prépolymère ont trait notamment à une résistance mécanique excellente, à une résistance remarquable à l'abrasion et à l'éclatement des particules soumises aux énormes contraintes de croissance pendant l'étape ultérieure de polymérisation. D'autre part, un effet étonnant de la présente invention se rapporte au fait qu'il est possible de préparer un prépolymère qui se présente sous forme d'une poudre constituée de particules non collantes. Cette poudre de prépolymère possède de très bonnes propriétés d'écoulement et par conséquent est aisément manipulable pour l'étape ultérieure de polymérisation. Par ailleurs, lorsque le prépolymère est préparé en suspension dans un liquide, on constate que la fraction de prépolymère

soluble dans le liquide est très faible. Ceci présente l'énorme avantage de pouvoir éviter une opération d'extraction et de lavage du prépolymère et ainsi de pouvoir utiliser directement le prépolymère en suspension, pour la seconde étape du procédé.

5 Lors de la deuxième étape du procédé, on réalise une réaction de polymérisation en phase gazeuse par mise en contact du prépolymère préparé précédemment, avec de l'éthylène ou avec un mélange gazeux contenant de l'éthylène et au moins une alpha-oléfine comportant de 3 à 12 atomes de carbone qui peut être choisie parmi le
10 propylène, le butène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le décène-1 ou le dodécène-1. Le plus souvent, on polymérise de l'éthylène seul ou un mélange contenant de l'éthylène et du butène-1 ou du méthyl-4 pentène-1. Les oléfines à polymériser contenues dans le mélange gazeux sont dans une proportion telle que l'éthylène représen -
15 te au moins 80 % du volume de ces oléfines. Pour fabriquer des poly - éthylènes de très basse densité linéaires ou de basse densité linéai - res la proportion d'éthylène par rapport au volume des oléfines peut être respectivement comprise entre 80 et 90 % et entre 90 et 96 %.

L'éthylène ou le mélange gazeux peut contenir un gaz inerte tel que
20 l'azote, l'éthane, le propane ou l'isopentane ainsi qu'un agent limiteur de chaînes tel que l'hydrogène. La réaction de polymérisation en phase gazeuse proprement dite peut être réalisée dans un réacteur à lit mécaniquement agité. Elle peut également être réalisée dans un réacteur à lit fluidisé dans lequel les particules de polymère ou de
25 copolymère en cours de formation sont maintenues à l'état fluidisé à l'aide d'un courant gazeux ascendant animé d'une vitesse de 2 à 10 fois, de préférence de 5 à 8 fois la vitesse minimum de fluidisation. Afin de favoriser efficacement l'élimination de la chaleur de la réaction de polymérisation, et d'éviter la formation d'agglomérats,
30 cette vitesse de fluidisation est choisie la plus élevée possible et est généralement comprise entre 15 et 80 cm/s, de préférence comprise entre 40 et 60 cm/s. Le courant gazeux sort du réacteur à lit fluidisé et passe à travers un système de refroidissement destiné à éliminer la chaleur produite au cours de la réaction de polymérisation
35 ou de copolymérisation, avant d'être recyclée dans le réacteur à lit

fluidisé au moyen d'un compresseur. La pression moyenne dans le réacteur de polymérisation peut être voisine de la pression atmosphérique, mais est de préférence plus élevée afin d'augmenter la vitesse de la polymérisation. Elle peut être comprise entre 0,1 et 5 MPa, de préférence entre 0,2 et 2 MPa. La température de la réaction est inférieure à la température de ramollissement du produit fabriqué et est généralement comprise entre 0 et 120 °C, de préférence entre 50 et 90 °C. La vitesse de polymérisation peut être modulée par la température de réaction et/ou par la quantité de prépolymère mise en oeuvre.

Dans la pratique, pour réaliser la réaction de polymérisation en phase gazeuse on introduit le prépolymère dans le réacteur de polymérisation afin d'être mis en contact avec l'éthylène ou avec le mélange gazeux contenant les oléfines à polymériser. Le prépolymère est introduit dans le réacteur sous forme d'une poudre sèche ou en suspension dans un hydrocarbure liquide. Cette introduction de prépolymère peut s'effectuer d'une façon continue ou intermittente. Le prépolymère mis en oeuvre peut être activé à l'aide d'un cocatalyseur (B) identique ou différent du cocatalyseur (A). Ce cocatalyseur (B) peut être un composé organoaluminique tel qu'un trialkylaluminium, un halogénure d'alkyl aluminium ou un mélange des deux. Il peut en particulier être choisi parmi le triéthylaluminium, le tri-n-propylaluminium ou le triisobutylaluminium. Il peut être introduit dans le réacteur de polymérisation selon toutes les méthodes connues, en particulier à l'état pur ou dilué dans une ou plusieurs alpha-oléfines ou dans un hydrocarbure aliphatique saturé. Ce cocatalyseur (B) peut être introduit dans le réacteur de polymérisation à l'état liquide ou totalement transformé à l'état gazeux, notamment lorsqu'il est très volatil. L'activation du prépolymère par le cocatalyseur (B) peut s'effectuer préalablement à l'introduction du prépolymère dans le réacteur de polymérisation et en particulier dans la conduite d'introduction du prépolymère.

La quantité de cocatalyseur (B) est telle que le rapport molaire de la quantité de métal du cocatalyseur (B) à la quantité de

titane du prépolymère est compris entre 0,5 et 100, de préférence entre 1 et 20.

En plus du cocatalyseur (B), on peut mettre en oeuvre un composé donneur d'électron D identique ou différent du composé D ou D. Ce composé D peut être ajouté avantageusement au prépolymère avant son introduction dans le réacteur de polymérisation ou de copolymérisation. Il peut également être introduit dans le réacteur seul ou en mélange avec le cocatalyseur (B). Il est employé en une quantité telle que le rapport molaire entre le cocatalyseur (B) et le composé D est compris entre 5 et 100.

Par le procédé de la présente invention, il est possible de fabriquer dans des conditions industrielles satisfaisantes un grand nombre de polymères et de copolymères de l'éthylène ayant une qualité reproductible. Par exemple, il est possible de fabriquer les polyéthylènes dit de haut densité, dont la densité est supérieure à 0,940 parmi lesquels on distingue les homopolymères de l'éthylène et les copolymères de l'éthylène et d'alpha-oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone. Il est également possible de fabriquer des polyéthylènes basse densité linéaires ayant une densité allant de 0,910 à 0,940 constitués de copolymères de l'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ayant une teneur pondérale en motifs dérivés de l'éthylène allant de 90 à 96 %.

D'une manière très avantageuse, ce procédé permet de fabriquer des polyéthylènes de très basse densité linéaires ayant une densité allant de 0,880 à 0,910 constitués de copolymères de l'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ayant une teneur pondérale en motifs dérivés de l'éthylène supérieure à 80 % et inférieure à 90 %. Ces polyéthylènes de très basse densité peuvent avoir un indice de fluidité IF mesuré à 190 °C sous une charge de 2 kg allant de 0,1 à 10 g/10 minutes.

Grâce au procédé de l'invention, les polymères ou les copolymères de l'éthylène sont fabriqués avec un rendement catalytique particulièrement élevé puisqu'ils possèdent des teneurs en titane extrêmement faibles, notamment inférieures à 5 ppm, ainsi que des teneurs en chlore faibles notamment inférieures à 100 ppm.

Par ailleurs, on constate avantageusement que le développement de chaque particule de polymère ou de copolymère au cours de la réaction de polymérisation est parfaitement régulier, de telle sorte que l'on obtient des poudres de polymère ou de copolymère constituées de

5 particules sphériques. Celles-ci sont caractérisées par un diamètre moyen en masse D_m allant de 250 à 1000 microns, et par une répartition granulométrique très étroite définie par un rapport entre D_m , et le diamètre moyen en nombre D_n inférieur à 3 de préférence inférieur à 2. Cette forme sphérique des particules est particulièrement

10 avantageuse car elle permet de fabriquer des polymères ou des copolymères de l'éthylène et plus particulièrement des polyéthylènes de très basse densité linéaires, qui se présentent sous la forme d'une poudre ayant de très bonnes propriétés d'écoulement et exemptes d'agglomérats. Cette poudre présente une masse volumique apparente

15 élevée notamment comprise entre 0,350 et 0,500 g/cm³.

Détermination de l'aptitude à l'écoulement d'une poudre de polymère ou de copolymère

On détermine l'aptitude à l'écoulement d'une poudre de polymère ou de copolymère à l'aide d'une trémie d'un volume de 0,286

20 litre, ayant la forme d'un tronc de cône de révolution, d'axe vertical et d'angle au sommet orienté vers le bas et ayant un diamètre de la petite base de 10 mm, un diamètre de la grande base de 93 mm et une hauteur de 113 mm.

25 L'orifice de la trémie est obturé au moyen d'une lame de verre. Par l'orifice supérieur, on verse dans la trémie sans la tasser la poudre de polymère ou de copolymère qui a été préalablement aérée et détassée. Lorsque la trémie est remplie, on arase la poudre au niveau de l'orifice supérieur de la trémie par un balayage horizontal

30 de la quantité excédentaire de poudre versée. On retire ensuite la lame de verre obturant l'orifice inférieur et on constate si l'écoulement libre de la poudre a lieu ou non. On détermine l'aptitude à l'écoulement d'une poudre par la durée nécessaire pour vider

complètement la trémie. Selon cette méthode, une poudre est considérée comme possédant de bonnes propriétés d'écoulement lorsque la trémie se vide en moins de 25 secondes et comme possédant de mauvaises propriétés d'écoulement si la trémie se vide en plus de 35 secondes.

5

Méthode de détermination des diamètres moyens en masse (Dm) et en nombre (Dn) de particules.

Selon l'invention, les diamètres moyens en masse (Dm) et en nombre (Dn) des particules de support ou de catalyseur sont mesurés à partir d'observations microscopiques, au moyen de l'analyseur d'images OPTOMAX (Micro-Measurements Ltd, Grande-Bretagne). Le principe de la mesure consiste à obtenir, à partir de l'étude expérimentale par microscopie optique d'une population de particules, une table d'effectifs où est donné le nombre (n_i) de particules appartenant à chaque classe (i) de diamètres, chaque classe (i) étant caractérisée par un diamètre intermédiaire (d_i) compris entre les limites de ladite classe. Suivant la norme française homologuée NF X 11-630 de juin 1981, Dm et Dn sont fournis par les formules suivantes :

$$\text{diamètre moyen en masse : } Dm = \frac{\sum_i n_i (d_i)^3}{\sum_i n_i (d_i)^3}$$

$$\text{diamètre moyen en nombre : } Dn = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i}$$

30

Le rapport Dm/Dn caractérise la distribution granulométrique ; il est parfois appelé "largeur de distribution granulométrique". La mesure par l'analyseur d'images OPTOMAX est réalisée au moyen d'un microscope inversé qui permet l'examen des suspensions de particules de support, ou de catalyseur avec un grossissement compris entre 16 et

35

200 fois. Une caméra de télévision reprend les images données par le microscope inversé et les transmet à un ordinateur qui analyse les images reprend les images données par le microscope inversé et les transmet à un ordinateur qui analyse les images reçues ligne par ligne et point par point sur chaque ligne, en vue de déterminer les dimensions ou diamètres des particules, puis de les classer.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

10 Préparation d'un support préactivé

Dans un réacteur de 30 litres, en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation tournant à la vitesse de 600 tours par minute et d'une double enveloppe, on introduit au cours d'une première étape sous azote, à la température ambiante (25°C) successivement 10,2
15 litres d'un mélange contenant 10 moles de dibutylmagnésium dans du n-hexane, 6,45 litres de n-hexane et enfin 1 litre d'éther diisoamylique. Dans une deuxième étape, où on maintient la vitesse du système d'agitation à 600 tours par minute et la température du réacteur à 25°C, on ajoute au mélange ainsi obtenu 2,4 l de chlorure de tertio-butyle suivant un débit constant pendant 12 heures. Au bout
20 de ce temps, on maintient le mélange réactionnel à 25°C pendant 3 heures. Le précipité obtenu est lavé au moyen de 15 litres de n-hexane. Le lavage du précipité est répété 6 fois. Le produit solide obtenu constitue le support préactivé (A) à base de dichlorure de magnésium, contenant 12 % en moles d'éther diisoamylique par rapport
25 au dichlorure de magnésium. A l'examen microscopique, le support préactivé (A) se présente sous la forme de particules sphériques, ayant un diamètre moyen en masse de 21 microns et une distribution granulométrique extrêmement étroite, telle que le rapport D_m/D_n des
30 particules est égal à 1,4.

La surface spécifique du support préactivé (A) est d'environ $45 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). La structure du dichlorure de magnésium dans le support préactivé est totalement amorphe.

Exemple 2

Préparation d'un catalyseur

Dans un réacteur de 30 litres, en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation tournant à 350 tours par minute, on introduit sous atmosphère d'azote, une suspension du support préactivé (A) préparé précédemment à l'exemple 1, contenant 4 moles de dichlorure de magnésium dans 6 litres de n-hexane. On ajoute à cette suspension, maintenue agitée à la température ambiante (25°C), 18 litres de n-hexane et lentement en 30 minutes 0,365 litre de n-butanol. On maintient, ensuite, agitée la suspension ainsi obtenue de support activé, pendant 1 heure à 25°C. Au bout de ce temps, on arrête l'agitation, on laisse décanter le support activé, on élimine la phase liquide surnageante et on remet en suspension le support activé sous agitation dans 6 litres de n-hexane.

Dans une deuxième étape, on ajoute à la dernière suspension de support activé, maintenue sous agitation à 25°C, 10 litres de n-hexane et lentement en 30 minutes 0,46 litre de benzoate d'éthyle. On maintient agitée la suspension de support ainsi traité, pendant 1 heure à 25°C. Au bout de ce temps, on arrête l'agitation, on laisse décanter le support traité, on élimine la phase liquide surnageante et on soumet le support traité à 3 lavages successifs mettant en oeuvre à chaque fois 20 litres de n-hexane à 25°C, chaque lavage consistant à maintenir agitée la suspension pendant 15 minutes, à laisser ensuite décanter le support traité pendant 20 minutes, à soutirer la phase liquide surnageante et à remettre en suspension le support traité. Finalement, le support traité est remis en suspension dans 6 litres de n-hexane.

Dans une troisième étape, on ajoute à la dernière suspension de support traité, maintenue sous agitation à 25°C, 6 litres de tétrachlorure de titane. La suspension ainsi obtenue est chauffée à 100°C et est maintenue agitée à cette température pendant 2 heures. Au bout de ce temps, la suspension de support ainsi imprégnée est refroidie sous agitation à 50°C, puis on arrête l'agitation, on laisse décanter le support imprégné, on élimine la phase liquide surnageante et on soumet le support imprégné à 3 lavages successifs, mettant en

oeuvre à chaque fois 20 litres de n-hexane à 50°C, puis 2 lavages successifs mettant en oeuvre à chaque fois 20 litres de n-hexane à 25°C. Le support imprégné (B) est finalement remis en suspension dans 6 litres de n-hexane à 25°C. Il est constitué de particules sphériques contenant 6 % d'atomes de titane par atome de magnésium.

Dans une quatrième étape, on ajoute à la dernière suspension de support imprégné (B), maintenue sous agitation à 25°C, 9 litres de tétrachlorure de titane. La suspension ainsi obtenue est chauffée à 100°C et est maintenue agitée à cette température pendant 2 heures. Au bout de ce temps, la suspension de catalyseur ainsi obtenue est refroidie sous agitation à 50°C, puis on arrête l'agitation, on laisse décanter le catalyseur, on élimine la phase liquide surnageante et on soumet le catalyseur à 3 lavages successifs, mettant en oeuvre à chaque fois 20 litres de n-hexane à 50°C, puis 4 lavages successifs, mettant en oeuvre à chaque fois 20 litres de n-hexane à 25°C.

Le catalyseur (C) est isolé et conservé sous atmosphère d'azote. Il contient 6,5 % d'atomes de titane par atomes de magnésium et est constitué de particules sphériques ayant un diamètre moyen en masse D_m de 21 microns, et une distribution granulométrique telle que le rapport D_m/D_n des particules est de 1,4.

Exemple 3

A) Préparation d'un prépolymère du propylène en suspension dans le n-hexane

Dans un réacteur de 1 m³, en acier inoxydable muni d'un dispositif d'agitation tournant à la vitesse de 140 tours par minute maintenu sous une pression d'azote et à une température de 60°C, on introduit successivement 450 litres de n-hexane, 2,05 moles de tri-n-octylaluminium, une quantité du catalyseur (C) préparé à l'exemple 2 contenant 0,41 mole de titane et du propylène liquide suivant un débit régulier de 18 kg/heure. Au bout de 4 heures et 20 minutes de réaction, on arrête la réaction, le réacteur est dégazé. On lave le prépolymère obtenu 3 fois de suite avec 300 litres de n-hexane. Le contenu du réacteur est alors transféré dans un sécheur dans lequel on évapore le

n-hexane au moyen d'un courant d'azote chaud. On obtient ainsi un prépolymère séché (D) constitué d'une poudre non collante ayant les caractéristiques suivantes :

- teneur en titane : 250 ppm
- 5 - rapport Al/Ti dans le prépolymère (D) : 2
- quantité de prépolymère obtenue par millimole de titane : 190 g
- masse volumique apparente : $0,390 \text{ g/cm}^3$
- diamètre moyen en masse des particules : 110 microns.

10 B) Préparation d'un polyéthylène de très basse densité linéaire

On opère dans un réacteur à lit fluidisé constitué d'un cylindre vertical ayant un diamètre de 0,45 m et une hauteur de 7 m muni à sa partie inférieure d'une grille de fluidisation et surmonté d'une enceinte de tranquillisation. Ce réacteur est muni d'une
 15 conduite externe de recyclage de gaz, reliant le sommet de l'enceinte de tranquillisation à la partie inférieure du réacteur située sous la grille de fluidisation et qui est équipée d'un compresseur de circulation de gaz et de moyens de transfert de chaleur. Dans la conduite de recyclage débouchent notamment les conduites
 20 d'alimentation en éthylène, en butène-1, en hydrogène et en azote qui représentent les principaux constituants du mélange gazeux réactionnel traversant le lit fluidisé.

Le réacteur contient un lit fluidisé maintenu sur une hauteur h constante de 1,80 m au dessus de la grille de fluidisation, qui est constitué de 70 kg d'une poudre de polyéthylène de très basse
 25 densité linéaire en cours de formation. Ce réacteur est chauffé à 60°C et est alimenté en prépolymère (D) selon un débit de 0,25 kg/h.

Le mélange gazeux réactionnel est sous une pression totale de 1,6 MPa et s'élève dans le lit fluidisé avec une vitesse
 30 ascensionnelle de fluidisation de 0,55 m/s. Il contient en volume 30 % d'éthylène, 11 % de butène-1, 12 % d'hydrogène et 47 % d'azote.

Dans ces conditions, on fabrique 15 kg/heure d'un polyéthylène de très basse densité linéaire se présentant sous forme d'une poudre ayant de bonnes propriétés d'écoulement et ayant les
 35 caractéristiques suivantes :

- densité : 0,900
- teneur pondérale en motifs dérivés du butène-1 : 17,5 %
- indice de fluidité IF² mesuré à 190°C sous une charge de 2 kg : 1 g/10 minutes
- masse volumique apparente : 0,390 g/cm³
- teneur en titane : 4 ppm
- diamètre moyen en masse des particules Dm : 430 microns
- rapport Dm/Dn : 1,6
- aptitude à l'écoulement : 20 secondes.

Exemple 4

A) Préparation d'un prépolymère du propylène en suspension dans le n-hexane

Dans un réacteur de 1 m³, en acier inoxydable muni d'un dispositif d'agitation tournant à la vitesse de 140 tours par minute maintenu sous une pression d'azote et à une température de 60°C, on introduit successivement 450 litres de n-hexanes, 1,09 moles de triéthylaluminium, 0,545 mole de chlorure de diéthylaluminium, une quantité du catalyseur (C) préparé à l'exemple 2 contenant 0,41 mole de titane et du propylène liquide suivant un débit régulier de 18 kg/heure. Au bout de 4 heures et 20 minutes, on arrête l'introduction de propylène, le réacteur est dégazé et on lave le prépolymère obtenu 3 fois de suite avec 300 litres de n-hexane. Le contenu du réacteur est alors transféré dans un sécheur dans lequel on évapore le n-hexane au moyen d'un courant d'azote chaud.

Dans ces conditions, on obtient un prépolymère (E) constitué d'une poudre non collante ayant les caractéristiques suivantes :

- teneur en titane : 260 ppm
- rapport Al/Ti dans le prépolymère (E) séché : 1,2
- quantité de prépolymère obtenue par millimole de titane : 185 g
- masse volumique apparente : 0,460 g/cm³.

B) Préparation d'un polyéthylène basse densité linéaire

On opère dans un réacteur à lit fluidisé identique à celui décrit dans l'exemple 3-B. Ce réacteur contient un lit fluidisé maintenu sur une hauteur h constante de 1,8 m au dessus de la grille de fluidisation, ce lit étant constitué de 70 kg d'une poudre de polyéthylène linéaire de basse densité en cours de formation. Ce réacteur est chauffé à 80°C et est alimenté en prépolymère (E) selon un débit de 0,25 kg/h et en une solution contenant 100 millimoles de triéthylaluminium par litre de n-hexane suivant un débit de 50 ml/heure.

Le mélange gazeux réactionnel est sous une pression totale de 1,6 MPa et s'élève dans le lit fluidisé avec une vitesse ascensionnelle de fluidisation de 0,52 m/s. Il contient en volume 30 % d'éthylène, 4,5 % de butène-1, 12 % d'hydrogène et 53,5 % d'azote.

Dans ces conditions, on fabrique 20 kg/heure d'un polyéthylène basse densité linéaire se présentant sous forme d'une poudre ayant de bonnes propriétés d'écoulement et ayant les caractéristiques suivantes :

- densité : 0,920
- teneur pondérale en motifs dérivés du butène-1 : 7,5 %
- indice de fluidité IF² mesuré à 190°C sous une charge de 2 kg : 0,6 g/10 minutes
- masse volumique apparente : $0,480 \text{ g/cm}^3$
- teneur en titane : 3 ppm
- diamètre moyen en masse des particules D_m : 480 microns.
- rapport D_m/D_n : 1,8

Exemple 5

30

A) Préparation d'un prépolymère du propylène en suspension dans le n-hexane

On opère exactement comme à l'exemple 4-A.

35

B) Préparation d'un polyéthylène de basse densité linéaire

On opère dans un réacteur à lit fluidisé identique à celui décrit dans l'exemple 3-B excepté le fait que l'on remplace la conduite d'alimentation en butène-1 par une conduite d'alimentation en méthyl-4, pentène-1. Ce réacteur contient un lit fluidisé maintenu sur une hauteur h constante de 1,8 m au dessus de la grille de fluidisation, qui est constitué de 70 kg d'une poudre de polyéthylène basse densité linéaire en cours de formation. Ce réacteur est chauffé à 80°C et est alimenté en prépolymère (E) selon un débit de 0,25 kg/h et en une solution contenant 100 millimoles de triéthylaluminium par litre de n-hexane suivant un débit de 50 ml/heure.

Le mélange gazeux réactionnel est sous une pression totale de 1,6 MPa et s'élève dans le lit fluidisé avec une vitesse ascensionnelle de fluidisation de 0,50 m/s. Il contient en volume 30 % d'éthylène, 3 % de méthyl-4 pentène-1, 12 % d'hydrogène et 55 % d'azote.

Dans ces conditions, on fabrique 15 kg/h d'un polyéthylène basse densité linéaire se présentant sous forme d'une poudre ayant de bonnes propriétés d'écoulement et ayant les caractéristiques suivantes :

- densité 0,919
- teneur pondérale en motifs dérivés du méthyl-4 pentène-1 : 9,5 %
- indice de fluidité IF mesuré à 190°C sous une charge de 2 kg : 1 g/10 minutes²
- masse volumique apparente : 0,450 g/cm³
- diamètre moyen en masse des particules D_m : 480 microns.
- rapport D_m/D_n : 1,8.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication en phase gazeuse de polymères de l'éthylène ou de copolymères d'éthylène contenant en poids plus de 80 % d'éthylène et moins de 20 % d'une ou plusieurs alpha-oléfines comportant de 3 à 12 atomes de carbone, procédé caractérisé en ce que

5

1°) il met en oeuvre un catalyseur de type Ziegler Natta obtenu par mise en contact d'un support de dichlorure de magnésium successivement avec au moins un composé donneur d'électrons à hydrogène labile D₂ et avec un composé donneur d'électrons D₃ choisi parmi les esters d'esters d'acide aromatique, puis par imprégnation et activation du support réalisées par au moins deux mises en contact successives du support avec du tétrachlorure de titane, séparées par un lavage à l'aide d'un hydrocarbure liquide, le dit support étant initialement préactivé par un composé organique donneur d'électrons D₁ exempt d'hydrogène labile et étant constitué de 80 % à 99 % en mole de dichlorure de magnésium et de 1 à 20 % en mole de D₁ sous forme de particules sphériques ayant un diamètre moyen en masse de 5 à 100 microns et une distribution granulométrique, telle que le rapport du diamètre moyen en masse, D_m au diamètre moyen en nombre D_n est inférieur à 2,

10

15

20

25

30

2°) et il comporte dans une première étape une prépolymérisation par mise en contact du dit catalyseur avec (i) au moins une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone et (ii) un cocatalyseur (A) constitué d'au moins un composé organométallique d'un métal appartenant au groupe II ou III de la Classification Périodique des éléments et dans une deuxième étape une réaction de polymérisation en phase gazeuse réalisée par mise en contact du prépolymère préparé précédemment avec de l'éthylène ou avec un mélange comportant de l'éthylène et au moins une alpha-oléfine comportant de 3 à 12 atomes de

35

carbone, dans une proportion telle que l'éthylène représente plus de 80 % du volume total des oléfines à polymériser.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
5 composé organique donneur d'électrons D¹ est choisi parmi les éthers, les sulfones, les sulfoxides, les phosphines, les thioéthers, les amines et les amides.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
10 support préactivé est constitué de 80 à 95 % en mole de dichlorure de magnésium et de 5 à 20 % en mole du composé organique donneur d'électrons D¹.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
15 composé donneur d'électrons à hydrogène labile D² est choisi parmi l'eau, l'alcool et les phénols.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
20 prépolymère est obtenu par polymérisation d'au moins une alpha-oléfine choisie parmi l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'octène-1 et le dodécène-1.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
25 prépolymérisation est réalisée en suspension dans le propylène liquide à une température allant de 0°C à 80°C, en suspension dans un hydrocarbure saturé liquide à une température allant de 20°C à 80°C ou en phase gazeuse à une température allant de 10°C à 60°C, et sous une pression allant de 0,1 à 5 MPa.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
30 polymérisation est réalisé par mise en contact du prépolymère avec un mélange gazeux contenant de l'éthylène et au moins une alpha-oléfine choisie, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'octène-1 et le dodécène-1.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polymérisation en phase gazeuse est réalisée dans un réacteur à lit mécaniquement agité et/ou fluidisé à une température allant de 0 à 120 °C et sous une pression allant de 0,1 à 5 MPa.

5

9. Polyéthylènes de très basse densité linéaires ayant une densité allant de 0,880 à 0,910 constitués de copolymères de l'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfinés ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ayant une teneur pondérale en motifs dérivés de l'éthylène supérieure à 80 % et inférieure à 90 %, ayant une teneur en titane inférieure à 5 ppm et se présentant sous la forme d'une poudre ayant une masse volumique apparente comprise entre 0,350 et 0,500 g/cm³ et qui consiste en des particules sphériques ayant un diamètre moyen en masse D_m, allant de 250 à 1000 microns et un rapport entre D_m et le

10

15

diamètre moyen en nombre D_n inférieur à 3.

20

25

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9010167
FA 446759

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 336 545 (BP CHEMICALS) * Revendications 1,5; exemple 17; page 6, lignes 20-23 * -----	1,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 08 F
Date d'achèvement de la recherche 27-03-1991		Examineur DE ROECK R.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		