



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012568A3

NUMERO DE DEPOT : 09900207

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 05 Décembre 2000

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 24 Mars 1999 à 14H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM
rue du Prince Albert 44, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, 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 : PROCEDE POUR LA POLYMERISATION DES ALPHAOLEFINES.

INVENTEUR(S) : Siberdt Fabian, clos Laurence Olivier 14, B-1090 Bruxelles (BE);
François Philippe, rue de Nivelles 8, B-1490 Court-Saint-Etienne (BE); Paye Stéphane,
rue de Montigny 37, B-5380 Fernelmont (BE)

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Décembre 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :

Procédé pour la polymérisation des alpha-oléfines

La présente invention concerne un procédé pour la polymérisation des alpha-oléfines.

Il est connu de polymériser les alpha-oléfines au moyen de solides catalytiques comprenant un composé de métal de transition contenant un ou plusieurs ligands cyclopentadiényles, un aluminoxane et un support. La demande de brevet EP-A-0206794 décrit un procédé de polymérisation de l'éthylène dans lequel un tel solide catalytique est utilisé conjointement avec du méthylaluminoxane ou du triéthylaluminium, ajoutés dans le milieu de polymérisation afin d'y capter les poisons, tels que l'oxygène et l'eau. Un tel procédé conduit à la fabrication, avec des rendements catalytiques peu élevés, de polyéthylènes ayant un faible poids spécifique apparent (PSA), ce qui nuit à la productivité des installations de polymérisation.

On a maintenant trouvé un procédé de polymérisation ne présentant pas les inconvénients précités et qui permet d'obtenir avec des rendements catalytiques plus élevés des polymères d' α -oléfines ayant un PSA nettement plus élevé que celui obtenu dans les procédés connus.

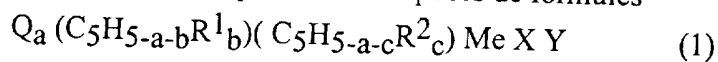
A cet effet, la présente invention concerne un procédé de polymérisation d'alpha-oléfines dans lequel on met en contact, dans des conditions polymérisantes, au moins une alpha-oléfine avec un système catalytique comprenant

- (a) un solide catalytique comprenant (i) un composé d'un métal de transition des groupes 4 à 6 du Tableau Périodique contenant au moins un ligand cyclopentadiénique pouvant être substitué, (ii) un activateur choisi parmi les aluminoxanes et les agents ionisants et (iii) un support polymérique, et,
- (b) au moins un composé organoaluminium répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$; Y' représente un groupement choisi parmi $-OR'$, $-SR'$ et $-NR'R''$; R et R' représentent, indépendamment, un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et R'' représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone.

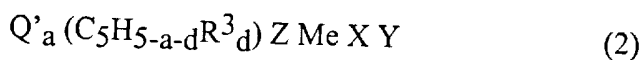
Selon la présente invention, on entend par alpha-oléfine, les oléfines à insaturation terminale contenant de 2 à 20, de préférence de 2 à 8 atomes de carbone telles que plus particulièrement l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le 1-octène.

5 Le solide catalytique (a) utilisé dans le procédé selon la présente invention comprend le composé de métal de transition (i) et l'activateur (ii) sur le support (iii). Il va de soi que des composés autres que les composés (i) et (ii) peuvent être supportés sur le support (iii). De même, plusieurs composés (i) et/ou (ii) peuvent être supportés sur un même support.

10 Le composé de métal de transition (i) utilisable selon la présente invention est le plus souvent choisi parmi les composés de formules



et



15 dans lesquelles

- Q représente un groupe de liaison bivalent entre les deux ligands cyclopentadiéniques ($C_5H_5-a-bR^1_b$) et ($C_5H_5-a-cR^2_c$),
- Q' représente un groupe de liaison bivalent entre le ligand cyclopentadiénique ($C_5H_5-a-dR^3_d$) et le groupe Z,
- 20 - a vaut 0 ou 1,
- b, c et d sont des nombres entiers satisfaisant aux conditions $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$ et $0 \leq d \leq 5$ quand a vaut 0 et $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$ et $0 \leq d \leq 4$ quand a vaut 1,
- R^1 , R^2 et R^3 représentent chacun des groupes hydrocarbonés contenant de 1 à 20 atomes de carbone pouvant être reliés au cycle cyclopentadiénique sous la forme d'un groupe monovalent ou pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle adjacent au cycle cyclopentadiénique, des atomes d'halogène, des groupes alcoxy ayant de 1 à 12 atomes de carbone, des groupes hydrocarbonés contenant du silicium de formule $-Si(R^4)(R^5)(R^6)$, des groupes hydrocarbonés phosphorés de formule $-P(R^4)(R^5)$, des groupes hydrocarbonés azotés de formule $-N(R^4)(R^5)$ ou des groupes hydrocarbonés contenant du bore de formule $-B(R^4)(R^5)$ dans lesquelles R^4 , R^5 et R^6 représentent des groupes hydrocarbonés contenant de 1 à 24 atomes de carbone, pour autant que quand b, c ou d vaut 2 ou plus et/ou qu'il existe une pluralité de groupes R^1 , R^2 ou R^3 , ces derniers peuvent être identiques ou différents,
- 35

- Me représente un métal de transition des groupes 4 à 6 du Tableau Périodique,
- Z représente un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe alcoxy ou thioalcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné azoté ou phosphoré ayant de 1 à 40 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 20 atomes de carbone, pour autant qu'une liaison du groupe Z soit liée au groupe Q' quand a vaut 1, et
- X et Y, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe hydrocarboné, un groupe alcoxy, un groupe amino, un groupe hydrocarboné phosphoré ou un groupe hydrocarboné contenant du silicium ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

Les composés (i) de formule (1) préférés sont généralement tels que

- Q représente un groupe alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone pouvant être substitués par des groupes alkyle ou aryle contenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe dialkylgermanium ou dialkylsilicium contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- a vaut 0 ou 1,
- b, c et d sont des nombres entiers satisfaisant aux conditions $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$ et $0 \leq d \leq 5$ quand a vaut 0 et $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$ et $0 \leq d \leq 4$ quand a vaut 1,
- R^1 et R^2 représentent des groupes alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, plusieurs groupes R^1 et/ou plusieurs groupes R^2 pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle contenant de 4 à 8 atomes de carbone,
- Me est le zirconium, l'hafnium ou le titane,
- X et Y représentent des atomes d'halogènes ou des groupes hydrocarbonés choisis parmi les alkyles, les aryles et les alkényles contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Particulièrement préférés sont les composés de formule (1) dans lesquels Q est un groupe de liaison choisi parmi le diméthyl- et le diphenylsilyl, l'éthylène et les méthylènes et éthylènes substitués par des groupes alkyle ou aryle contenant de 1 à 8 atomes de carbone. Des composés de formule (1) qui conviennent particulièrement bien sont les composés dans lesquels les ligands ($C_5H_{5-a-b}R^1_b$) et ($C_5H_{5-a-c}R^2_c$) sont choisis parmi les cyclopentadiényles, indényles et fluorényles pouvant être substitués.

Les composés (i) de formule (2) préférés sont le plus souvent tels que

- a vaut 1,
- Q' représente un groupe de liaison alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone pouvant être substitués par des groupes alkyle ou aryle contenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un groupe dialkylgermanium ou dialkylsilicium contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- R³ représente un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, deux groupes R³ pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle contenant de 4 à 8 atomes de carbone,
- Me est le zirconium, l'hafnium ou le titane,
- X et Y représentent des atomes d'halogènes ou des groupes hydrocarbonés choisis parmi les alkyles, les aryles et les alkényles.

Des composés (i) de formule (2) donnant de bons résultats sont les composés dans lesquels le ligand (C₅H_{5-a-d}R³_d) est un cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle pouvant être substitué et Z est un groupement amino.

Les composés (i) préférés selon la présente invention sont les composés de formule (1).

L'activateur (ii) est choisi parmi les aluminoxanes et les agents ionisants. Par aluminoxanes, on entend les composés répondant aux formules R⁷ - (Al R⁷ - O)_m - AlR⁷₂ et (- Al R⁷ - O -)_{m+2} dans lesquelles m est un nombre de 1 à 40 et R⁷ est un groupe alkyle ou aryle contenant de 1 à 12 atomes de carbone. Les composés préférés sont choisis parmi les méthyl-, les éthyl-, les isobutylaluminoxanes et leurs mélanges, et plus particulièrement ceux dans lesquels m est un nombre de 2 à 20. Tout particulièrement préféré est le méthylaluminoxane dans lequel m est un nombre de 10 à 18.

Par agents ionisants, on entend désigner les composés comprenant une première partie qui présente les propriétés d'un acide de Lewis et qui est capable d'ioniser le composé d'un métal de transition (i) et une deuxième partie, qui est inerte vis-à-vis du composé d'un métal de transition (i) ionisé et qui est capable de le stabiliser. A titre de tels composés, on peut citer le tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium, le tétrakis(pentafluorophényl)borate de N,N-diméthylanilium, le tétrakis(pentafluorophényl)borate de tri(n-butyl)-ammonium, le tri(pentafluorophényl)bore, le triphénylbore, le triméthylbore, le tri(triméthylsilyl)bore et les organoboroxines.

Les activateurs (ii) préférés selon la présente invention sont les aluminoxanes.

Le support polymérique (iii) peut être constitué de tout polymère connu permettant de supporter le composé (i) et l'activateur (ii). A titre
5 d'exemples non limitatifs de tels polymères, on peut citer les homo- et copolymères d'oléfines, de styrènes, de divinylbenzènes et de chlorure de vinyles. Le support (iii) est de préférence un support en polyoléfine. Par polyoléfines, on entend les polymères dérivés des alpha-oléfines définies ci-
10 avant ou les copolymères de ces alpha-oléfines entre elles ou avec des dioléfines comprenant de 4 à 18 atomes de carbone. Les supports préférés selon la présente invention sont des homo- ou copolymères de l'éthylène et du propylène.

Les particules de polymères utilisables comme support polymérique (iii) ont le plus souvent un diamètre moyen 5 à 500 μm . De préférence, le
15 diamètre moyen est supérieur ou égal à 8 μm et plus particulièrement supérieur ou égal à 15 μm . Les particules dont le diamètre moyen est inférieur ou égal à 200 μm et plus particulièrement inférieur ou égal à 150 μm donnent de bons résultats.

Le plus souvent, les particules de polymères utilisées comme support
20 polymérique (iii) présentent un volume poreux généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 \AA (10^{-10} m) d'au moins 0,2 cm^3/g . Des volumes poreux d'au moins 0,3 cm^3/g et de préférence d'au moins 0,5 cm^3/g donnent de bons résultats.

Les supports (iii) utilisés préférentiellement selon la présente invention
25 sont ceux constitués de particules poreuses de polyoléfine(s), et plus particulièrement ceux ayant un diamètre moyen et un volume poreux tels que décrits ci-dessus. De tels supports sont notamment décrits dans le brevet US-A-5 556 893 (SOLVAY). Ces supports présentent l'avantage d'avoir la morphologie souhaitée sans devoir subir de traitement(s) ultérieur(s). Ils
30 possèdent simultanément une porosité et une résistance mécanique à l'abrasion très élevées qui permet leur utilisation sans perdre leur morphologie. En plus, l'utilisation de supports compatibles avec le polymère conduit, in fine, à des polymères dont la teneur en cendres est particulièrement faible.

35 Le solide catalytique (a) utilisé dans le procédé selon l'invention peut être obtenu par différentes méthodes. En général, les particules de support (iii)

sont mises en contact avec une solution contenant l'activateur (ii) pour obtenir une suspension qui est ensuite évaporée. La solution contenant l'activateur (ii) est généralement préparée à partir d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques liquides pouvant être halogénés ou d'hydrocarbures aromatiques liquides. A titres d'exemples préférés de ces solvants, on peut citer le benzène, le toluène, le xylène, l'hexane, l'heptane, l'octane, la décaline, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le chloropropane, et le chlorobenzène. Le composé de métal de transition (i) peut être introduit dans la suspension décrite ci-avant. Il peut également avoir été incorporé au support (iii) avant sa mise en œuvre. Enfin, il peut être mis en contact avec les particules de support comprenant l'activateur (ii). La méthode de préparation du solide catalytique (a) préférée comprend la préparation d'une solution contenant le composé de métal de transition (i) et l'activateur (ii) à laquelle on ajoute le support (iii) de manière à former une suspension qui est ensuite évaporée.

Le solide catalytique (a) mis en œuvre dans le procédé selon la présente invention contient en général de 0,0001 à 0,5 g de composé de métal de transition (i) par gramme de support (iii). De préférence, la concentration en composé (i) est d'au moins 0,0005 g et plus particulièrement d'au moins 0,001 g par gramme de support (iii). Des quantités de composé (i) inférieures ou égales à 0,3 et préférentiellement inférieures ou égales à 0,1 g par gramme de support donnent de bons résultats.

La quantité d'activateur (ii) dans le solide catalytique dépend du type d'activateur utilisé. Lorsque l'activateur (ii) est un aluminoxane, la quantité de l'aluminoxane est le plus souvent telle que le rapport atomique entre l'aluminium de l'aluminoxane et le métal de transition du composé (i) dans le solide catalytique est de 20 à 5000. De préférence ce rapport est d'au moins 50, plus particulièrement d'au moins 100. On obtient de bons résultats lorsque ce rapport est d'au moins 200. Le plus souvent l'aluminoxane est mis en œuvre dans des quantités telles que le rapport atomique aluminium / métal de transition est d'au plus 2000 et plus particulièrement d'au plus 1500. Des rapports d'au plus 1000 donnent de bons résultats. Lorsque l'activateur (ii) est un agent ionisant, la quantité d'agent ionisant est le plus souvent telle que le rapport molaire entre l'agent ionisant et le composé de métal de transition (i) est de 0,05 à 50. De préférence ce rapport est d'au moins 0,1 et plus particulièrement d'au plus 20.

Selon une variante avantageuse du procédé selon l'invention, on utilise un solide catalytique (a) qui a été soumis à une polymérisation préliminaire au cours de laquelle il est mis en contact avec une alpha-oléfine, dans des conditions polymérisantes de manière à former de 0,01 à 50 g de polyoléfine par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). L'alpha-oléfine mise en œuvre au cours de l'étape de polymérisation préliminaire est avantageusement choisie parmi les alpha-oléfines contenant de 2 à 4 atomes de carbone. L'éthylène et le propylène conviennent particulièrement bien. La quantité de polymère formée lors de l'étape de polymérisation préliminaire est le plus souvent d'au moins 0,05 et plus particulièrement d'au moins 0,1 g de polyoléfine par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). On obtient de bons résultats lorsque cette quantité est inférieure ou égale à 30 g, de préférence d'au plus 10 g, par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). Selon une forme d'exécution particulièrement avantageuse de l'invention, cette polymérisation préliminaire est effectuée dans un diluant dont la viscosité cinématique, mesurée à 20 °C, est de 0,5 à 3000 mm²/s (de préférence de 10 à 300 mm²/s), tel qu'une huile minérale.

Le solide catalytique (a) mis en œuvre dans le procédé selon l'invention se présente en général sous la forme d'une poudre sèche de bonne coulabilité. Les particules de solide catalytique présentent en général la même morphologie que les supports qui lui ont donné naissance. Le solide catalytique (a) peut être utilisé tel quel pour la polymérisation des alpha-oléfines. Le solide catalytique (a) peut également être mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sous forme d'une suspension dans un diluant adapté à sa mise en œuvre.

Le composé organoaluminium (b) mis en œuvre dans le procédé selon la présente invention est choisi parmi les composés répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$, Y' représente un groupement choisi parmi -OR', -SR' et -NR'R''; R et R' représentent, indépendamment, un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et R'' représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone.

Les composés organoaluminium (b) préférés sont ceux dans lesquels R et R' représentent, indépendamment, un groupe alkyle comprenant de 1 à 6

atomes de carbone, et R'' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

De manière préférée, on met en œuvre un composé organoaluminium (b) choisi parmi les composés répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(OR')_n$ dans laquelle R et R' ont les significations données ci-avant. Particulièrement préférés sont les composés répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(OR')_n$ dans lesquels R et R' sont des groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, et plus spécialement ceux dans lesquels R et R' sont des groupes alkyle comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.

Les composés organoaluminium (b) préférés sont ceux dans lesquels $1,01 < n < 2,9$, et plus particulièrement ceux dans lesquels $1,05 < n < 2,5$.

Les composés organoaluminium (b) particulièrement préférés dans le procédé selon l'invention sont les composés répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(OR')_n$ dans laquelle $1,05 < n < 2,5$ et R et R', indépendamment, sont choisis parmi les groupes éthyle, isopropyle, isobutyle, n-butyle et t-butyle.

Les composés organoaluminium (b) mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être obtenus par différentes méthodes connues. Ils peuvent par exemple être obtenus en faisant réagir, en quantités appropriées, un dérivé organoaluminium de formule R_3Al avec un alcool de formule $H-O-R'$, une amine de formule $H-NR'R''$ et/ou un thioalcool de formule $H-S-R'$. Les composés organoaluminium (b) mis en œuvre dans le procédé selon l'invention dans lesquels $n > 1$ sont avantageusement obtenus en faisant réagir un composé de formule $R_2Al(Y')$ avec un alcool de formule $H-O-R'$, une amine de formule $H-NR'R''$ et/ou un thioalcool de formule $H-S-R'$; dans ces formules, R' et R'' ont les significations données ci-avant en rapport avec le composé organoaluminium (b). Dans ce cas, la quantité d'alcool, d'amine ou de thioalcool mise en œuvre est en général inférieure à 2,5 moles par mole de composé de formule $R_2Al(Y')$. De manière préférée, la quantité d'alcool, de l'amine ou du thioalcool mise en œuvre est inférieure ou égale à 2 mole par mole de composé de formule $R_2Al(Y')$. Particulièrement préférée est une quantité qui ne dépasse pas 1,5 mole par mole de composé de formule $R_2Al(Y')$. La quantité d'alcool, d'amine ou de thioalcool mise en œuvre est de préférence au moins égale à 0,05 mole par mole de composé de formule $R_2Al(Y')$.

Le composé organoaluminium (b) répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$ peut également être obtenu en

mélangeant plusieurs composés organoaluminium, ce mélange ayant une composition telle qu'elle répond à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$. Par exemple, le mélange d'un équivalent d'un composé organoaluminium R_3Al avec un équivalent d'un composé $R_{3-x}Al(Y')_x$ dans lequel $x > 1,8$ produit un composé organoaluminium répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$.

Le composé organoaluminium (b) répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$ peut se présenter sous différentes formes, notamment, sous forme monomérique, dimérique, trimérique, tétramérique ou même oligomérique.

La quantité de composé organoaluminium (b) répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$ mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est en général telle que le rapport atomique entre l'aluminium provenant du composé organoaluminium (b) et le métal de transition du composé (i) est de 10 à 50000. De préférence ce rapport est d'au moins 50, plus particulièrement d'au moins 100. On obtient de bons résultats lorsque ce rapport est d'au moins 200. Le plus souvent le composé organoaluminium (b) est mis en œuvre dans des quantités telles que le rapport atomique aluminium provenant du composé organoaluminium/métal de transition du composé (i) est d'au plus 20000 et plus particulièrement d'au plus 17000. Des rapports d'au plus 15000 donnent de bons résultats.

Le procédé de polymérisation selon l'invention peut être réalisé en continu ou en discontinu, selon n'importe quel procédé connu, en solution ou en suspension dans un diluant hydrocarboné, en suspension dans le monomère, ou un des monomères, maintenu à l'état liquide ou encore en phase gazeuse.

La température à laquelle est effectué le procédé de polymérisation selon l'invention est généralement de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, le plus souvent de 20 à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. La température de polymérisation est de préférence d'au moins $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. De manière préférée, elle ne dépasse pas $115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La pression totale à laquelle est effectué le procédé selon l'invention est en général choisie entre la pression atmosphérique et 100×10^5 Pa, plus particulièrement entre 10×10^5 et 55×10^5 Pa.

La masse moléculaire des polymères fabriqués selon le procédé de l'invention peut être réglée par addition d'un ou plusieurs agents de réglage de

la masse moléculaire des polyoléfines tels que plus particulièrement l'hydrogène.

Selon une variante avantageuse du procédé selon l'invention, le procédé comprend une première étape de polymérisation, distincte de l'étape de polymérisation préliminaire (décrite ci-avant en rapport avec le solide catalytique) et appelée étape de prépolymérisation, au cours de laquelle on forme de 1 à 1000 g de polymère par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). La quantité de prépolymère formée dans cette étape de prépolymérisation est avantageusement d'au moins 3 g, plus particulièrement d'au moins 5 g, par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). On obtient de bons résultats lorsque la quantité de prépolymère est d'au plus 700 g, plus particulièrement d'au plus 400 g, par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). En général, l'étape de prépolymérisation est effectuée à une température de 0 à 60 °C, de préférence à une température de 20 à 50 °C.

Lorsque le procédé de polymérisation est appliqué à la polymérisation du propylène, cette étape de prépolymérisation est avantageusement effectuée en suspension dans le monomère liquide. Lorsque le procédé est appliqué à la polymérisation de l'éthylène, la prépolymérisation est avantageusement effectuée dans un diluant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques contenant de 3 à 10 atomes de carbone.

Un avantage des procédés comprenant une telle étape de prépolymérisation est que la morphologie du polymère est conservée même lorsque l'étape de polymérisation ultérieure est effectuée à haute température.

Le procédé de polymérisation selon l'invention est avantageusement appliqué à la fabrication de polymères d'éthylène, et plus particulièrement, à la fabrication de homo- et de copolymères de l'éthylène comprenant au moins 90 moles % d'unités dérivées de l'éthylène. Les copolymères préférés sont ceux de l'éthylène et d'une autre alpha-oléfine comprenant de 3 à 8 atomes de carbone. Particulièrement préférés sont les copolymères de l'éthylène et du 1-butène et/ou du 1-hexène. Dans ce cas, le procédé de polymérisation est de préférence réalisé en suspension dans un diluant hydrocarboné. Le diluant hydrocarboné est généralement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques contenant de 3 à 10 atomes de carbone. De préférence, le diluant est choisi parmi le propane, l'isobutane, l'hexane ou leurs mélanges.

Le procédé selon l'invention est également avantageusement appliqué à la fabrication de copolymères d'éthylène et d'une autre alpha-oléfine comprenant de 3 à 8 atomes de carbone présentant une distribution bimodale de poids moléculaire. Selon une première variante du procédé selon
5 l'invention, ces copolymères sont fabriqués dans un seul réacteur de polymérisation au moyen d'un système catalytique comprenant au moins deux composés de métal de transition (i) différents, donnant chacun un polymère de masse moléculaire distincte de l'autre. Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, ces polymères sont fabriqués en réalisant le procédé
10 selon l'invention dans au moins deux réacteurs de polymérisation connectés en série, les conditions de polymérisation étant différentes dans les deux réacteurs. Dans cette deuxième variante, on réalise de préférence le procédé de polymérisation de façon à obtenir dans un des réacteurs un copolymère de l'éthylène ayant une masse moléculaire élevée et dans l'autre réacteur un
15 homopolymère de l'éthylène ayant une masse moléculaire plus faible que celle du copolymère.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des polymères d'alpha-oléfines ayant un poids spécifique apparent (PSA) élevé, en particulier nettement plus élevé que les polymères obtenus dans des procédés mettant en
20 œuvre un système catalytique ne comprenant pas un composé d'organoaluminium (b) selon l'invention. En effet, on a observé de manière surprenante que l'utilisation d'un composé organoaluminium (b) répondant à la formule $R_{3-n}Al(Y')_n$ permettait d'obtenir des polymères ayant des PSA supérieurs à ceux obtenus avec le même solide catalytique mais en l'absence
25 d'un composé organoaluminique ou en présence d'un alkylaluminium classique tel que du triméthylaluminium, du triéthylaluminium ou du triisobutylaluminium. L'obtention de polymères ayant des PSA élevés a pour avantage d'augmenter les capacités de production des installations de polymérisation, de stockage et de transport.

30 En outre, de manière surprenante, on a également mis en évidence que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une activité catalytique très importante, nettement supérieure à celle obtenue lorsqu'un support inorganique tel que la silice est utilisé en tant que support (iii) et/ou lorsque le système catalytique est utilisé sans composé organoaluminique (b) ou en
35 présence d'un alkylaluminium classique tel que du triméthylaluminium, du triéthylaluminium ou du triisobutylaluminium.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il n'y a quasi pas de formation de croûte dans le réacteur de polymérisation.

Par ailleurs, l'utilisation du procédé selon l'invention permet l'obtention de polymères ayant une très belle morphologie et dont le taux de fines particules (particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 125 μm) est très faible, le plus souvent inférieur à 0,5 % en poids et plus particulièrement inférieur à 0,1 % en poids par rapport au poids total de polymère. Des taux de fines aussi faibles sont obtenus même pour des activités catalytiques élevées (moins de 0,5 ppm de métal de transition dans le polymère final).

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.

D_s = diamètre moyen des particules de support en μm . Le diamètre moyen des particules de support est le diamètre médian des particules mesuré, à partir d'une suspension dans le 2-propanol, selon la norme NFX11-666 (1984) sur un appareil MALVERN® modèle Mastersizer MS1000.

VP_s = volume poreux interne du support généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 \AA (10^{-10} m) exprimé en cm^3/g . La porosité des supports (iii) est déterminée par la méthode de pénétration de mercure au moyen de porosimètres commercialisés par CARLO ERBA CO. dans la zone des rayons de pores 75 à 75000 \AA (10^{-10} m). On obtient ainsi la courbe du volume poreux exprimée en cm^3/g en fonction du diamètre des pores à partir de laquelle on détermine le volume poreux généré par les pores de rayons de 1000 à 75000 \AA (10^{-10} m).

α = activité catalytique exprimée en kg de polymère obtenu par millimole de métal de transition provenant du composé (i). Cette activité catalytique est appréciée indirectement à partir de la détermination de la teneur résiduelle en métal de transition dans le polyéthylène par Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS) sur un appareil MICROMASS® Plasma Trace 1.

PSA = poids spécifique apparent du polymère obtenu exprimé en kg/m^3 . Le poids spécifique apparent (PSA) du polymère d'alpha-oléfine est mesuré par écoulement libre selon le mode opératoire suivant : dans un récipient cylindrique de 50 cm^3 de capacité, on verse le polymère issu du procédé de polymérisation en évitant de le tasser, depuis une trémie

dont le bord inférieur est disposé 20 mm au-dessus du bord supérieur du récipient. On pèse ensuite le récipient rempli de la poudre, on déduit la tare du poids relevé et on multiplie le résultat obtenu, exprimé en kg, par 20 000, de façon à exprimer le PSA en kg/m^3 .

5 Exemple 1

A. Préparation du solide catalytique

Dans un réacteur de 0,8 l, préalablement conditionné et muni d'un agitateur, on introduit successivement 0,2 g de bis(n-butylpentadiényl) dichlorure de zirconium [composé (i)] et 50 ml de toluène. Ensuite on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 200 ml d'une solution de méthylaluminoxane (composé (ii)) à 10 % en poids dans du toluène et 40 g d'un support de polypropylène (composé (iii)) préparé selon la méthode décrite à l'exemple 1 du brevet US-A-5556893 et caractérisé par un Ds de 64 μm et un VPS de 0,84 cm^3/g .

15 La suspension ainsi obtenue est ensuite portée à 65 °C et évaporée sous agitation et sous un courant d'azote jusqu'à obtention d'une poudre sèche de bonne coulabilité. Cette étape d'évaporation dure environ 10 heures et est considérée comme complète lorsque la concentration en solvant dans l'azote à la sortie du réacteur est inférieure à 50 ppm. A température ambiante on prélève 2,2 g de poudre à des fins d'analyse. La teneur en zirconium de cette poudre mesurée par fluorescence X est de 0,84 g/kg.

20 Le reste de la poudre est alors mis en suspension sous balayage d'azote dans 518,8 g d'huile minérale ONDINA® 32 commercialisée par SHELL et ayant une viscosité cinématique de 90 cSt (mm^2/s), de manière à former une suspension à 9 % en poids.

25 Le réacteur étant maintenu à 25 °C, sous atmosphère inerte, on y introduit alors de l'éthylène sous une pression partielle de 1,5 kg/cm^2 . Cette introduction est maintenue pendant environ 35 minutes de manière à incorporer 7,44 g d'éthylène et à obtenir un solide catalytique contenant 0,2 g de polyéthylène par gramme de solide catalytique comprenant les composés (i), (ii) et (iii).

30 B. Polymérisation de l'éthylène

Dans un autoclave de 3 litres, préalablement séché, et muni d'un agitateur, on introduit sous balayage d'azote sec 1 mmole de diéthylaluminium éthoxyde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (commercialisé par la société WITCO sous le

35

nom de DEALOX et mis en œuvre sous la forme d'une solution à 40 g/l dans l'hexane) et 900 ml d'isobutane.

La température est portée à 30 °C et de l'éthylène est introduit de façon à obtenir une pression partielle d'éthylène de 10×10^5 Pa.

5 Après avoir introduit environ 159 mg du solide catalytique décrit ci-dessus (cette quantité correspond à $1,3 \times 10^{-6}$ mole de Zr) à l'aide de 100 ml d'isobutane, on maintient le réacteur à 30 °C durant 20 minutes (prépolymérisation).

10 Ensuite la température du réacteur est augmentée à 75 °C. Durant toute la polymérisation, la pression partielle de l'éthylène est maintenue à $13,8 \times 10^5$ Pa.

15 Après 1 heure de polymérisation, l'excédent de l'éthylène est dégazé et on récupère 162 g de polyéthylène sous forme de grains de morphologie régulière dont le PSA est de 346 kg/m^3 et ne contenant pas de particules ayant un diamètre inférieur ou égal à $200 \mu\text{m}$.

Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage.

L'activité catalytique α est de 315 kg PE/m mole Zr.

Exemple 2R (non conforme à l'invention)

20 L'exemple 1 est répété sauf que le composé organoaluminium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ est remplacé par du triéthylaluminium. Après 1 heure de polymérisation, on récupère 40 g polyéthylène dont le PSA est de 250 kg/m^3 . Le polyéthylène comprend beaucoup de fines particules ayant un diamètre inférieur à $125 \mu\text{m}$.

$\alpha = 65 \text{ kg PE/m mole Zr}$.

25 Exemple 3

A. Préparation du solide catalytique

30 Dans un réacteur de 0,8 l, préalablement conditionné et muni d'un agitateur, on introduit successivement 0,39 g de diméthylsilyl-1,1'-bis(2-méthyl-4,5-benzoindényle) dichlorure de zirconium [composé (i)] et 50 ml de toluène. Ensuite on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 300 ml d'une solution de méthylaluminosane (composé (ii)) à 10 % en poids dans du toluène et 60 g d'un support de polypropylène (composé (iii)) préparé selon la méthode décrite à l'exemple 1 du brevet US-A-5556893 et caractérisé par un Ds de $64 \mu\text{m}$ et un VPS de $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$.

35 La suspension ainsi obtenue est ensuite portée à 65 °C et évaporée sous agitation et sous un courant d'azote jusqu'à obtention d'une poudre sèche

de bonne coulabilité. Cette étape d'évaporation dure environ 10 heures et est considérée comme complète lorsque la concentration en solvant dans l'azote à la sortie du réacteur est inférieure à 50 ppm. A température ambiante, on prélève 3,7 g de poudre à des fins d'analyse. La teneur en zirconium de cette

5 poudre mesurée par fluorescence X est de 0,86 g/kg.

Le reste de la poudre est alors mis en suspension sous balayage d'azote dans 540 g d'huile minérale ONDINA® 32 commercialisée par SHELL et ayant une viscosité cinématique de 90 cSt (mm^2/s), de manière à former une suspension à 13,3 % en poids.

10 Le réacteur étant maintenu à 25 °C, sous atmosphère inerte, on y introduit alors du propylène sous une pression partielle de 1,5 kg/cm^2 . Cette introduction est maintenue pendant environ 35 minutes de manière à incorporer 33,2 ml de propylène et à obtenir un solide catalytique contenant 0,2 g de polypropylène par gramme de solide catalytique comprenant les

15 composés (i), (ii) et (iii).

B. Polymérisation de l'éthylène

Dans un autoclave de 3 litres, préalablement séché, et muni d'un agitateur, on introduit sous balayage d'azote sec 0,3 mmole de diéthylaluminium éthoxyde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (commercialisé par la

20 société WITCO sous le nom de DEALOX et mis en œuvre sous la forme d'une solution à 40 g/l dans l'hexane) et 900 ml d'isobutane.

La température est portée à 30 °C et de l'éthylène est introduit de façon à obtenir une pression partielle d'éthylène de 10×10^5 Pa.

Après avoir introduit environ 114 mg du solide catalytique décrit ci-dessus (cette quantité correspond à $0,5 \times 10^{-3}$ mmole de Zr) à l'aide de 100 ml

25 d'isobutane, on maintient le réacteur à 30°C durant 20 minutes (prépolymérisation).

Ensuite la température du réacteur est augmentée à 75 °C. Durant toute la polymérisation, la pression partielle en éthylène est maintenue à

30 $13,8 \times 10^5$ Pa.

Après 1 heure, l'excédent de l'éthylène est dégazé et on récupère 96 g polyéthylène sous forme de grains de morphologie régulière dont le PSA est de $384 \text{ kg}/\text{m}^3$ et ne contenant pas de particules ayant un diamètre inférieur ou égal à $200 \mu\text{m}$.

35 Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage; toutefois un léger film y est présent.

$\alpha = 143$ kg PE/mmmole Zr.

Exemple 4

L'exemple 3 est répété sauf que le composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ est remplacé par un composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_{1,95}Al(OC_2H_5)_{1,05}$. Ce composé est obtenu en faisant réagir pendant environ 1 heure et à une température de 20 °C, 25 ml d'une solution à 80g/l du composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ dans de l'hexane avec 0,05 équivalent d'éthanol en solution dans 25 ml d'hexane.

Après 1 heure de polymérisation, on récupère 292 g polyéthylène sous forme de grains de morphologie régulière dont le PSA est de 383 kg/m³ et ne contenant pas de particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 200µm.

Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage, ni de film.

$\alpha = 380$ kg PE/mmmole Zr.

Exemple 5

L'exemple 3 est répété sauf que le composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ est remplacé par un composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_{1,5}Al(OC_2H_5)_{1,5}$. Ce composé est obtenu en faisant réagir pendant 2 heures et à une température de 20 °C, 15 ml d'une solution à 80 g/l du composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ dans l'hexane avec 0,5 équivalent d'éthanol en solution dans 14,5 ml d'hexane.

Après 1 heure de polymérisation, on récupère 486 g polyéthylène sous forme de grains de morphologie régulière dont le PSA est de 339 kg/m³ et ne contenant pas de particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 200µm. Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage, ni de film.

$\alpha = 760$ kg PE/mmmole Zr.

Exemple 6

L'exemple 3 est répété sauf que le composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ est remplacé par un composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_1Al(OC_2H_5)_2$. Ce composé est obtenu en faisant réagir pendant environ 2 heures et à une température de 20 °C, 25 ml d'une solution à 80 g/l du composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ dans l'hexane avec 1 équivalent d'éthanol en solution dans 23,9 ml d'hexane.

Après 1 heure de polymérisation, on récupère 528 g polyéthylène sous forme de grains de morphologie régulière dont le PSA est de 327 kg/m³ et ne contenant pas de particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 200µm.

Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage, ni de film.

$\alpha = 702$ kg PE/mmeole Zr.

Exemple 7

L'exemple 3 est répété sauf que le composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ est remplacé par un composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_{0,05}Al(OC_2H_5)_{2,95}$. Ce composé est obtenu en faisant réagir pendant
5 environ 2 heures et à une température de 20 °C, 25 ml d'une solution à 80 g/l du composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ dans l'hexane avec 1,95 équivalent d'éthanol en solution dans 22,8 ml d'hexane.

Après 1 heure de polymérisation, on récupère 118 g polyéthylène sous
10 forme de grains de morphologie régulière dont le PSA est de 318 kg/m³ et ne contenant pas de particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 200µm. Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage, ni de film.

$\alpha = 182$ kg PE/mmeole Zr.

Exemple 8R (non conforme à l'invention)

L'exemple 3 est répété sauf que le composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ est omis.
15

Après 1 heure de polymérisation, on récupère 33 g polyéthylène dont le PSA est de 168 kg/m³.

Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage; toutefois un film y
20 est présent.

$\alpha = 57$ kg PE/mmeole Zr.

Exemple 9R (non conforme à l'invention)

L'exemple 3 est répété sauf que les 0,3 mmole du composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ sont remplacés par 1 mmole de triéthylaluminium.
25

Après 1 heure de polymérisation, on récupère 78 g polyéthylène dont le PSA est de 128 kg/m³.

Les parois du réacteur présentent du croûtage.

$\alpha = 101$ kg PE/mmeole Zr.

Exemple 10R (non conforme à l'invention)
30

L'exemple 3 est répété sauf que les 0,3 mmole du composé organoaluminium de formule $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ sont remplacés par 1 mmole de triméthylaluminium.

Après 1 heure de polymérisation, on récupère 58 g polyéthylène dont le
35 PSA est de 211 kg/m³. Les parois du réacteur présentent du croûtage.

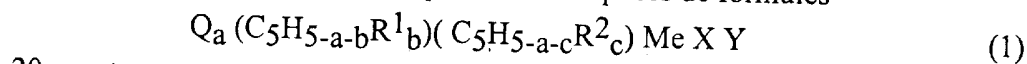
$\alpha = 76$ kg PE/mmeole Zr.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de polymérisation d'alpha-oléfines dans lequel on met en contact, dans des conditions polymérisantes, au moins une alpha-oléfine avec un système catalytique comprenant

- 5 (a) un solide catalytique comprenant (i) un composé d'un métal de transition des groupes 4 à 6 du Tableau Périodique contenant au moins un ligand cyclopentadiénique pouvant être substitué, (ii) un activateur choisi parmi les aluminoxanes et les agents ionisants et (iii) un support polymérique, et,
- 10 (b) au moins un composé organoaluminium répondant à la formule générale $R_{3-n}Al(Y')_n$ dans laquelle $0,9 < n \leq 3$; Y' représente un groupement choisi parmi -OR', -SR' et -NR'R''; R et R' représentent, indépendamment, un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et R''
- 15 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé de métal de transition (i) est choisi parmi les composés de formules



dans lesquelles

- Q représente un groupe de liaison bivalent entre les deux ligands cyclopentadiéniques $(C_5H_{5-a-b}R^1_b)$ et $(C_5H_{5-a-c}R^2_c)$,
- 25 - Q' représente un groupe de liaison bivalent entre le ligand cyclopentadiénique $(C_5H_{5-a-d}R^3_d)$ et le groupe Z,
- a vaut 0 ou 1,
- b, c et d sont des nombres entiers satisfaisant aux conditions $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$ et $0 \leq d \leq 5$ quand a vaut 0 et $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$ et $0 \leq d \leq 4$ quand a vaut 1,
- 30 - R¹, R² et R³ représentent chacun des groupes hydrocarbonés contenant de 1 à 20 atomes de carbone pouvant être reliés au cycle cyclopentadiénique sous la forme d'un groupe monovalent ou pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle adjacent au cycle cyclopentadiénique, des atomes d'halogène, des groupes alcoxy ayant de 1 à 12 atomes de carbone,

- des groupes hydrocarbonés contenant du silicium de formule $-\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)$, des groupes hydrocarbonés phosphorés de formule $-\text{P}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$, des groupes hydrocarbonés azotés de formule $-\text{N}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$ ou des groupes hydrocarbonés contenant du bore de formule $-\text{B}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$ dans lesquelles R^4 , R^5 et R^6 représentent des groupes hydrocarbonés contenant de 1 à 24 atomes de carbone, pour autant que quand b, c ou d vaut 2 ou plus et/ou qu'il existe une pluralité de groupes R^1 , R^2 ou R^3 , ces derniers peuvent être identiques ou différents,
- 5
- Me représente un métal de transition des groupes 4 à 6 du Tableau Périodique,
 - 10 - Z représente un atome oxygène, un atome de soufre, un groupe alcoxy ou thioalcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné azoté ou phosphoré ayant de 1 à 40 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 20 atomes de carbone, pour autant qu'une
 - 15 liaison du groupe Z soit liée au groupe Q' quand a vaut 1, et
 - X et Y, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe hydrocarboné, un groupe alcoxy, un groupe amino, un groupe hydrocarboné phosphoré ou un groupe hydrocarboné contenant du silicium ayant de 1 à 20 atomes de carbone.
- 20
- 3 - Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel l'activateur (ii) est un aluminoxane choisi parmi les méthyl-, les éthyl-, les isobutylaluminoxanes et leurs mélanges.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le support présente un volume poreux généré par les rayons de 1000 à 75000 Å d'au moins 0,2 cm³/g.
- 25
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le support est constitué de particules poreuses de polyoléfine(s).
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le solide catalytique a été soumis à une polymérisation préliminaire.
- 30
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le composé organoaluminium est choisi parmi les composés répondant à la formule générale $\text{R}_{3-n}\text{Al}(\text{OR}')_n$ dans laquelle R et R' représentent,

indépendamment, un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le composé organoaluminium est choisi parmi ceux dans lesquels $1,05 < n < 2,5$.

5 9 - Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel le composé organoaluminium répond à la formule générale $R_{3-n}Al(OR')_n$ dans laquelle $1,05 < n < 2,5$ et R et R', indépendamment, sont choisis parmi les groupes éthyle, isopropyle, isobutyle, n-butyle et t-butyle.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, appliqué à la fabrication de homo- ou de copolymères de l'éthylène comprenant au moins 90 moles % d'unités dérivées 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

BO 7393
BE 9900207

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.6)
X	EP 0 314 797 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 10 mai 1989 (1989-05-10) * revendications 1,2,5 * * page 16, ligne 17 - page 17, ligne 8 * * exemple 8 *	1-3,6-10	C08F4/622 C08F10/00
Y	---	4,5	
Y	US 5 756 613 A (FRANCOIS PHILIPPE ET AL) 26 mai 1998 (1998-05-26) * abrégé * * colonne 6, ligne 66 - colonne 8, ligne 27 * * colonne 13, ligne 21 - ligne 36 * * tableau I * * exemples 12,13 *	4,5	
A	---	8	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 avril 1998 (1998-04-30) & JP 10 036423 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 10 février 1998 (1998-02-10) * abrégé *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	---	1	C08F
A	WO 95 10546 A (DSM NV ;DOREMAELE GERARDUS HENRICUS JO (NL); BEEK JOHANNES ANTONIU) 20 avril 1995 (1995-04-20) * revendication 1 * * page 5, ligne 30 - page 6, ligne 7 * * page 7, ligne 14 - ligne 18 * * exemple I *	1	
A	---	1	
A	WO 98 03558 A (DOW CHEMICAL CO) 29 janvier 1998 (1998-01-29) * revendications 1,2 * * page 18, ligne 16 - ligne 21 *	1	
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		15 décembre 1999	Fischer, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

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

B0 7393
BE 9900207

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.

15-12-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0314797 A	10-05-1989	CA 1325629 A	28-12-1993
		JP 1009206 A	12-01-1989
		JP 7094498 B	11-10-1995
		JP 2059114 C	10-06-1996
		JP 7094499 B	11-10-1995
		JP 63260903 A	27-10-1988
		WO 8808432 A	03-11-1988
		US 5122491 A	16-06-1992
		US 5206199 A	27-04-1993
		CA 1324124 A	09-11-1993
		DE 3855955 D	07-08-1997
		DE 3855955 T	20-11-1997
		AT 154943 T	15-07-1993
		CN 1034547 A,B	09-08-1989
CN 1020735 B	19-05-1993		
US 5756613 A	26-05-1998	BE 1007040 A	28-02-1995
		AT 178617 T	15-04-1999
		AU 681125 B	21-08-1997
		AU 6322594 A	01-12-1994
		BR 9402065 A	20-12-1994
		CA 2124176 A	26-11-1994
		CN 1100343 A	22-03-1995
		CZ 9401270 A	15-12-1994
		DE 69417621 D	12-05-1999
		DE 69417621 T	21-10-1999
		EP 0627447 A	07-12-1994
		ES 2132322 T	16-08-1999
		FI 942427 A	26-11-1994
		HU 69050 A	28-08-1995
		JP 6329715 A	29-11-1994
		NO 941923 A	28-11-1994
		RO 112875 A	30-01-1998
SK 60594 A	08-02-1995		
US 5556893 A	17-09-1996		
ZA 9403656 A	26-01-1995		
JP 10036423 A	10-02-1998	AUCUN	
WO 9510546 A	20-04-1995	BE 1007614 A	22-08-1995
		AU 1078195 A	04-05-1995
		BR 9407786 A	18-03-1997
		CA 2173745 A	12-04-1995
		CN 1133051 A	09-10-1996
		DE 69412275 D	10-09-1998
		DE 69412275 T	29-04-1999

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

BO 7393
BE 9900207

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.

15-12-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9510546 A		EP 0723558 A	31-07-1996
		FI 961575 A	10-04-1996
		JP 9503542 T	08-04-1997
		NO 961413 A	07-06-1996

WO 9803558 A	29-01-1998	AU 3805197 A	10-02-1998
		CA 2261174 A	29-01-1998
		CN 1225644 A	11-08-1999
		CZ 9900239 A	14-04-1999
		EP 0914353 A	12-05-1999
		PL 331324 A	05-07-1999

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82