(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 706 467**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **93 07718**

(51) Int Cl[5] : C 08 F 4/647, 10/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 18.06.93.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 23.12.94 Bulletin 94/51.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *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) :** Collomb Joëlle, Speakman John et Berardi Alain.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** BP Chemicals S.N.C. Attn Dufrene JP.

(54) Procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta et utilisation.

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta comportant un support granulaire à base d'un oxyde réfractaire. Le procédé comprend la mise en contact du support granulaire avec (a) un composé de silicium, (b) un dialcoylmagnésium et éventuellement un trialcoylaluminium, (c) un composé halogéné, (d) un composé donneur d'électrons exempt d'atome d'hydrogène labile, (e) un composé organométallique, (f) et un composé de titane tétravalent. L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur préparé pour la polymérisation des oléfines.

FR 2 706 467 - A1

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Elle concerne également l'utilisation dudit catalyseur pour la polymérisation des oléfines.

Il est connu selon la demande de brevet européen EP-A-453 088 de préparer un catalyseur de type Ziegler-Natta comprenant du magnésium, du chlore, du titane tétravalent et un support granulaire. Le catalyseur est fabriqué en mettant en contact le support granulaire successivement avec (a) un dialcoylmagnésium et éventuellement un trialcoylaluminium, (b) un monochlorure d'alcoyle, et (c) un composé de titane tétravalent. Le catalyseur ainsi obtenu permet de fabriquer dans de bonnes conditions des polymères de l'éthylène avec une bonne activité catalytique. Toutefois, il est peu adapté à la fabrication de polymères, en particulier de polyéthylènes de basse densité lineaires, ayant une répartition des masses moléculaires relativement étroite ainsi qu'une masse volumique apparente élevée.

Il a été maintenant trouvé un procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta ayant une forte activité lors de la polymérisation des oléfines. Le catalyseur préparé permet de fabriquer, notamment par un procédé de polymérisation en phase gazeuse, des polymères

ayant une masse volumique apparente élevée ainsi qu'une répartition des masses moléculaires relativement étroite.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta comportant un support granulaire à base d'un oxyde réfractaire caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact du support granulaire avec :

(a) un composé de silicium

(b) un dialcoylmagnésium et éventuellement un trialcoyl-aluminium,

(c) un composé halogéné,

(d) un composé donneur d'électrons exempt d'atome d'hydrogène labile,

(e) un composé organométallique,

(f) un composé de titane tétravalent.

Le procédé de l'invention comporte la mise en contact d'un support granulaire avec différents composés. De préférence chaque composé est mis en contact avec le support granulaire au cours d'une étape distincte. L'ordre de ces étapes peut être quelconque. Toutefois, selon un mode particulier de réalisation du procédé le catalyseur est préparé en réalisant les étapes qui consistent :

(a) à mettre en contact le support granulaire avec un composé de silicium,

(b) à mettre en contact le solide issu de l'étape (a) avec un dialcoylmagnésium et éventuellement un trialcoyl-aluminium,

(c) à mettre en contact le solide issu de l'étape (b) avec un composé halogéné,

(d) à mettre en contact le solide issu de l'étape (c) avec un composé donneur d'électrons exempt d'atome d'hydrogène labile,

(e) à mettre en contact le solide issu de l'étape (d) avec un composé organométallique, et

(f) à mettre en contact le solide issu de l'étape (e) avec un composé de titane tétravalent.

Le support granulaire à base d'un oxyde réfractaire comporte en général des fonctions hydroxyle et présente avantageusement une surface spécifique (BET) comprise entre 50 et 1000 m^2/g et un volume poreux compris entre 0,5 et 5 ml par g. Avant son utilisation dans le procédé de l'invention, le support granulaire est avantageusement débarassé de l'eau libre selon une méthode connue. En particulier il peut être soumis à un traitement thermique effectué à une température allant de 100 à 950°C et qui est le plus souvent supérieure à 200°C et en particulier supérieure à 500°C. Il peut être choisi parmi une silice, une alumine ou un mélange de ces deux oxydes. Il peut être constitué de particules ayant un diamètre moyen en masse compris entre 20 et 250 microns, de préférence entre 30 et 100 microns. Le support granulaire peut être microsphéroïdal ou sphérique. De préférence, le support granulaire est une silice.

Selon l'invention le support granulaire est mis en contact avec un composé de silicium afin de diminuer la teneur en fonctions hydroxyle dans le support. De ce fait le composé de silicium doit pouvoir réagir avec les fonctions hydroxyle du support granulaire. Le composé de silicium est en général un composé organique. Il peut être choisi parmi les composés de silicium ayant la formule SiR_mX_{4-m} dans laquelle R est un groupe alcoyle ayant par exemple de 1 à 6 atomes de carbone, X est un atome d'halogène comme le chlore ou le brome, ou un groupement alcoxy ayant par exemple de 1 à 6 atomes de carbone et $1 \leq m \leq 3$. Le composé de silicium peut être également un silazane comme l'hexaméthyldisilazane (HMDS) ou un siloxane comme l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO). On peut utiliser un mélange de composés de silicium. Lors de la mise en contact on peut mettre entre 0,1 et 2, de préférence entre 0,5 et 1

millimoles de composé de silicium par g de support granulaire. Dans la pratique, la mise en contact est effectuée de préférence dans un hydrocarbure liquide à une température allant de 20 à 120°C, de préférence de 50 à 100°C et selon une durée allant de 10 minutes à 10 heures. A la suite de cette mise en contact le solide obtenu est avantageusement lavé avec un hydrocarbure.

Le procédé de l'invention comprend aussi la mise en contact du support granulaire avec un dialcoylmagnésium éventuellement en présence ou en mélange avec un trialcoylaluminium. Lorsque le dialcoylmagnésium est utilisé en présence ou en mélange avec un trialcoylaluminium on peut utiliser un composé d'addition préparé selon une méthode connue. Cette mise en contact est en général effectuée dans un hydrocarbure liquide à une température allant de 20 à 100°C, de préférence de 30 à 70°C et selon une durée pouvant aller de 15 minutes à 5 heures. On peut mettre en oeuvre une quantité de dialcoylmagnésium et éventuellement de trialcoylaluminium correspondant de 0,1 à 8 millimoles, de préférence de 0,5 à 4 millimoles par g de support granulaire. Cette mise en contact peut être réalisée comme décrit dans la demande de brevet européen EP-A-453 088. Le solide obtenu à l'issue de cette mise en contact contient avantageusement de 0,1 à 4, de préférence de 0,5 à 2,5 millimoles de magnésium par g de support granulaire.

L'invention comprend également une mise en contact du support granulaire avec un composé halogéné qui peut être avantageusement un composé monohalogéné comme par exemple un monochlorure d'alcoyle. Lors de cette mise en contact on utilise de préférence un support granulaire contenant du magnésium, c'est à dire un support granulaire qui a été préalablement mis en contact avec le dialcoylmagnésium et éventuellement le trialcoylaluminium. Le composé halogéné peut avoir la formule générale décrite

dans la demande de brevet européen EP-A-453 088. De préférence on utilise un monochlorure d'alcoyle secondaire, comme par exemple le chlorure de propyle secondaire et le chlorure de butyle secondaire, ou un monochlorure d'alcoyle tertiaire comme le chlorure de tertiobutyle. Cette mise en contact avec le composé halogéné peut s'effectuer comme décrit dans la demande de brevet européen EP-A-453 088.

Le procédé comprend par ailleurs une mise en contact du support granulaire avec un composé donneur d'électrons exempt d'hydrogène labile. Ce dernier peut être un éther aliphatique comme le propyléther ; un éther cyclique comme le tétrahydrofuranne, le dioxane ; un polyéther comme le méthylglycoléther, le diéthylglycoléther ; un ester aliphatique comme l'acétate d'éthyle ; un ester aromatique comme le benzoate d'éthyle ou le phtalate de dibutyle ; une amine tertiaire comme la triéthylamine ; un amide comme le diméthylformamide ; un siloxane comme le tétraéthoxysilane, le dichlorodiéthoxysilane ; un silazane comme l'hexaméthyldisilazane ; un orthoester comme le triéthylorthoacétate. De préférence on utilise un silazane ou un orthoacétate.

La mise en contact du support granulaire avec le composé donneur d'électrons peut être effectuée en mettant en oeuvre entre 0,01 et 2, de préférence entre 0,05 et 0,5 moles de composé donneur d'électrons par mole de magnésium dans le solide catalytique. Elle est de préférence effectuée sous agitation au sein d'un hydrocarbure liquide comme un hydrocarbure aliphatique saturé tel que le n-hexane, le n-heptane ou un mélange des deux. Elle peut être effectuée à une température allant de 0 à 120°C, de préférence allant de 20 à 100°C. Elle peut durer de 1 minute à 10 heures, de préférence de 5 minutes à 1 heure. Dans la pratique cette mise en contact peut être effectuée de diverses façons. On peut par exemple ajouter le composé donneur d'électrons à une suspension contenant le support

granulaire selon une durée pouvant aller de 5 minutes à 30 minutes. Le composé donneur d'électrons peut être utilisé à l'état pur ou en solution dans un hydrocarbure. Le produit solide issu de cette mise en contact est avantageusement lavé à l'aide d'un hydrocarbure liquide.

Le procédé comprend également une mise en contact du support granulaire avec un composé organométallique. Ce composé organométallique peut être un composé d'un métal des groupes II ou III de la classification périodique des éléments comme l'aluminiun, le magnésium ou le zinc. On utilise avantageusement un composé organoaluminique. On obtient un excellent catalyseur lorsqu'on utilise le triméthylaluminium. On peut mettre en oeuvre de 0,1 à 5 moles de composé organométallique par mole de magnésium dans le support granulaire. La mise en contact avec le composé organométallique peut avoir lieu à une température comprise entre 20 et 120°C et durer de 10 minutes à 10 heures. Dans la pratique la mise en contact peut être effectuée en ajoutant le composé orgamométallique à une suspension contenant le support granulaire maintenue agitée en une durée pouvant aller de 1 minute à 5 heures. On peut également ajouter le support granulaire à une solution contenant le composé organométallique. Lors de la mise en contact le composé organométallique peut être mise en oeuvre à l'état pur ou en solution dans un hydrocarbure. Lors de cette mise en contact on constate qu'une grande partie du composé organométallique se fixe sur le solide catalytique. Néanmoins le produit solide issu de cette mise en contact est avantageusement lavé à l'aide d'un hydrocarbure liquide.

Selon le procédé on met enfin le support granulaire en contact avec un composé de titane tétravalent. Ce dernier est en général un composé soluble dans un hydrocarbure. C'est un composé dans lequel le titane est à sa valence maximale c'est à dire 4. Il a le

plus souvent la formule générale $TiX_{4-n}(OR)_n$ dans laquelle X est un atome d'halogène tel que le brome ou le chlore, R un groupement alcoyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone et n un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 4. On utilise le plus souvent le tétrachlorure de titane, le tétraisopropoxyde de titane, le tétra-n-propoxyde de titane, le tétra-n-butoxyde de titane ou un mélange de ces composés. En général lorsque le catalyseur est utilisé pour fabriquer un polyéthylène de basse densité linéaire on évite de mettre en oeuvre un composé de titane fortement halogéné comme par exemple un composé ayant la formule précédente dans laquelle n est inférieur à 0,5.

La quantité de composé de titane mise en oeuvre dépend de la quantité de titane souhaitée à fixer sur le support granulaire. En général on utilise de 0,05 à 1 mole de composé de titane par mole de magnésium contenu dans le support granulaire.

La mise en contact du support granulaire avec le composé de titane est de préférence réalisée au sein d'un hydrocarbure liquide dans lequel le composé de titane est soluble. Cet hydrocarbure peut être un hydrocarbure aliphatique saturé tel que le n-hexane ou le n-heptane ou un mélange de ces hydrocarbures. La mise en contact peut avoir lieu à une température allant de 0 à 120 °C, de préférence de 20 à 100°C. En pratique elle peut être effectuée de diverses façons. On peut ajouter le composé de titane à une suspension contenant le support granulaire ou ajouter le composé granulaire à une solution contenant le composé de titane.

Lorsqu'au moins deux composés de titane sont mis en contact avec le support granulaire, ils peuvent être mis en oeuvre simultanément par exemple sous la forme d'un prémélange ou encore l'un après l'autre. Un composé de titane peut être mis en oeuvre à l'état pur ou dilué dans un hydrocarbure. Bien que la grande partie sinon la

totalité du composé de titane se fixe sur le support granulaire, le produit solide issu de la mise en contact est avantageusement lavé à l'aide d'un hydrocarbure liquide.

Le catalyseur obtenu par le procédé contient le plus souvent de 0,1 à 1 millimole de titane par g de support granulaire. Le titane peut être à un état de valence inférieur à 4.

Le catalyseur peut être avantageusement utilisé pour polymériser ou copolymériser dans des conditions industrielles une oléfine ayant de 2 à 10 atomes de carbone comme par exemple l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1. Plus particulièrement on l'utilise pour fabriquer des polymères ou des copolymères de l'éthylène ayant une densité pouvant aller de 0,880 à 0,970.

Les (co-)polymères peuvent être fabriqués en suspension dans un hydrocarbure ou avantageusement en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé et/ou mécaniquement agité. Le catalyseur est mis en oeuvre avec un cocatalyseur qui est choisi parmi les composés organométalliques d'un métal appartenant aux groupes I à III de la classification périodique des éléments. On utilise avantageusement un composé organoaluminique et de préférence le triméthylaluminium.

Les (co-)polymères obtenus à l'aide du catalyseur de l'invention contiennent peu de titane. Le plus souvent ils contiennent moins de 10 parties par million (ppm) de titane. Ils peuvent avoir un indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg ($IF_{2,16}$) compris entre 0,01 et 200 g par 10 minutes. Ils ont une répartition des masses moléculaires relativement étroite notamment caractérisée par une largeur comprise entre 2,5 et 4,5 et le plus souvent entre 3 et 4. Ils sont constitués d'une poudre ayant une masse volumique apparente allant le plus

souvent de 0,37 à 0,50 g/cm^3. Les particules de polymères sont sensiblement sphériques et peuvent avoir un diamètre moyen en masse compris entre 300 et 1200 microns.

Mesure de la largeur de la répartition des masses moléculaires

Selon l'invention, la largeur de la répartition des masses moléculaires d'un polymère est calculée par la rapport de la masse moléculaire moyenne en poids M_w à la masse moléculaire moyenne en nombre M_n du polymère à partir d'une courbe de répartition des masses moléculaires obtenue au moyen d'un chromatographe par perméation de gel de marque Waters 150 R (High Temperature Size Exclusion Chromatograph) fonctionnant selon les conditions suivantes,

- solvant : trichloro-1,2,4 benzène
- débit de solvant : 1 ml/minute
- trois colonnes de marque SHODEX R AT 80 M/S
- température : 150°C
- concentration échantillon : 0,1 % en poids
- volume d'injection 500 microlitres
- détection par réfractomètre intégré au chromatographe
- étalonnage à l'aide d'un polyéthylène haute densité vendu par BP Chemicals SNC sous l'appellation commerciale RIGIDEX 6070 EA R ayant une M_w de 65 000, un rapport M_w/M_n de 4, un $IF_{2,16}$ de 6 g/10 minutes et d'un polyéthylène de haute densité ayant une M_w de 210 000 et un rapport M_w/M_n de 17,5.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

a) Préparation d'un catalyseur

On opère dans un réacteur à lit fluidisé constitué essentiellement d'un cylindre vertical de 75 cm de hauteur et de 5 cm de diamètre surmonté d'une enceinte de tranquillisation. Ce réacteur est muni d'une sole de fluidisation constituée d'un matériau poreux disposée dans

la partie inférieure du cylindre. Il est également muni d'une résistance électrique chauffante et d'une alimentation en gaz de fluidisation.

Dans le réacteur maintenu à 60°C et alimenté par un gaz de fluidisation constitué d'azote contenant moins de 2 vpm de vapeur d'eau, qui circule selon une vitesse ascensionnelle de 12 cm/s, on introduit 60 g de silice microsphéroïdale vendue sous l'appellation commerciale "ES 70" R par la société Joseph Crosfield and Sons (Grande-Bretagne). Elle est constituée de particules sphéroïdales ayant un diamètre moyen en masse de 45 microns. On la sèche pendant 8 heures à 900°C. Les opérations suivantes sont effectuées sous une atmosphère d'azote.

Dans un réacteur de 1 litre en acier inoxydable, muni d'un dispositif d'agitation tournant à 250 tours par minute, on introduit 600 ml de n-hexane, 60 g de silice sphérique séchée précédemment, et 48 millimoles d'HMDS, à la température de 23°C. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 4 heures à 80°C. Le produit solide (A) ainsi obtenu est lavé trois fois avec 600 ml de n-hexane à 50°C.

On introduit ensuite pendant 30 minutes, 48 millimoles de dibutylmagnésium, à la température de 50°C dans le réacteur contenat le produit solide (A) en suspension dans 600 ml de n-hexane. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 1 heure à 50°C. Le produit solide (B) ainsi obtenu contient 0,8 millimole de magnésium par gramme de silice. On chauffe ensuite à 50°C le réacteur contenant le produit solide (B) en suspension dans 600 ml de n-hexane. Sous agitation, on introduit dans le réacteur en 30 minutes 96 millimoles de chlorure de tertiobutyle. Au bout de ce temps, le mélange est agité pendant 1 heure à 50°C. Le produit solide (C) obtenu est lavé trois fois avec 600 ml de n-hexane à 50°C et contient après ces lavages par gramme de silice, 0,8 millimole de magnésium, 1,6 millimoles de chlore et aucune fonction basique réductrice

vis-à-vis d'un composé de titane tétravalent. Ensuite on chauffe le réacteur à 50°C et on introduit en 15 minutes, 4,8 millimoles de triéthylorthoacétate dans le réacteur contenant le produit solide (C) en suspension dans 600 ml de n-hexane. Au bout de ce temps, le mélange est agité pendant 30 minutes à 50°C. Ensuite on chauffe le réacteur à 50°C et on y introduit en 30 minutes, 19,2 millimoles de triméthylaluminium. Le mélange obtenu est ensuite agité pendant 30 minutes à 50°C. Ensuite on chauffe le réacteur à 50°C et on y introduit en 30 minutes 9,6 millimoles de diisopropoxy dichlorure de titane. Le mélange obtenu est ensuite agité pendant 1 heure à 50°C, puis est refroidi à une température voisine de 20°C. Le catalyseur solide obtenu contient par gramme de silice, 0,8 millimole de magnésium, 1,6 millimoles de chlore et 0,16 millimole de titane.

b) Copolymérisation de l'éthylène en suspension.

Dans un réacteur en acier inoxydable de 2,6 litres maintenu sous 0,1 MPa d'azote et équipé d'un agitateur tournant à 700 tours à la minute, on introduit 1 litre de n-hexane parfaitement anhydre, puis 6 millimoles de triméthylaluminium, une quantité de catalyseur préparé précédemment correspondant à 0,1 millimole de titane et 80 ml de méthyl-4 pentène-1. On chauffe le réacteur à 80°C et on y introduit de l'hydrogène jusqu'à l'obtention d'une pression totale de 0,16 MPa, puis de l'éthylène jusqu'à l'obtention d'une pression totale de 0,40 MPa. Ensuite, on introduit de l'éthylène afin de maintenir la pression totale à 0,40 MPa. Au bout de 40 minutes de copolymérisation on récupère 150 g d'un copolymère ayant :

- un indice de fluidité $IF_{2,16}$ de 0,86 g/10 minutes
- un paramètre d'écoulement n de 1,49 calculé par la formule $n=\log(IF_{21,6})/\log(IF_{2,16})$ dans laquelle $IF_{21,6}$ est l'indice de fluidité du polymère mesuré à 190°C sous une charge de 21,6 kg.

- une densité de 0,933
- une teneur en poids en méthyl-4 pentène-1 de 4,7 % et
- une largeur de la répartition des masses moléculaires de 3,9.

Exemple 2

a) Préparation d'un catalyseur

Dans un réacteur à lit fluidisé traversé par un courant d'azote sec, on soumet pendant 12 heures à un traitement thermique à 870°C de la poudre de silice microsphéroïdale, vendue sous l'appellation commerciale "ES 70" R par la société Joseph Crosfield and Sons (Grande-Bretagne). Après le traitement thermique, la poudre de silice séchée obtenue est refroidie à une température voisine de 20°C et est maintenue sous atmosphère d'azote.

Dans un réacteur de 240 litres en acier inoxydable, muni d'un dispositif d'agitation tournant à 166 tours par minute, on introduit à la température ambiante 20 kg de silice séchée précédemment et du n-hexane afin d'obtenir 110 litres de suspension, puis à la température de 50°C, 16 moles d'HMDS. La suspension ainsi obtenue est maintenue agité pendant 4 heures à 80°C. Elle contient un solide (D) qui est lavé cinq fois avec 130 litres de n-hexane à 50°C.

On introduit ensuite dans le réacteur à la température de 50°C et en 2 heures, 30 moles de dibutylmagnésium. La suspension obtenue est maitenue agitée pendant 1 heure à 50°C. Elle contient un produit solide (E) contenant 1,5 millimoles de magnésium par gramme de silice.

On chauffe ensuite à 50°C le réacteur contenant le produit solide (E) en suspension dans le n-hexane et on introduit dans le réacteur 60 moles de chlorure de tertiobutyle en 2 heures. Au bout de ce temps, la suspension obtenue est agitée pendant 1 heure à 50°C. Elle contient un produit solide (F) qui est lavé trois fois avec 130 litres de n-hexane à 50°C.

Ensuite on chauffe le réacteur à 50°C et y on introduit rapidement 6,0 moles de triéthylorthoacétate. la suspension obtenue est maintenue agitée pendant 1 heure à 50°C.

Ensuite dans le réacteur à 50°C et on introduit rapidement 12 moles de triméthylaluminium. La suspension obtenue est maitenue agitée pendant 2 heures à 80°C.

On refroidit le réacteur à 50°C et on y introduit en 1 heure 3,0 moles de tetra-n-butoxyde de titane et 3,0 moles du tétrachlorure de titane. La suspension obtenue est ensuite maintenue agitée pendant 2 heures à 80°C, puis est refroidie à une température voisine de 20°C. Elle contient un catalyseur qui est lavé cinq fois avec 130 litres de n-hexane à 20°C. Le catalyseur obtenu contient par gramme de silice 1,5 millimoles de magnésium, 3 millimoles de chlore et 0,30 millimole de titane.

b) Copolymérisation de l'éthylène et du butène-1 dans un réacteur à lit fluidisé discontinu

On opère dans un réacteur à lit fluidisé de 15 cm de diamètre, muni d'un compresseur pour le recyclage du gaz de fluidisation. Pour constituer un lit fluidisé initial, on introduit dans ce réacteur 1000 g d'une poudre de polymère provenant d'une réaction précédente et ayant une densité de 0,916, un indice de fluidité $IF_{2,16}$ de 1,63 g/10 minutes et une masse volumique apparente de 0,39 g/cm^3. Puis l'ensemble du réacteur est purgé pendant 3 heures avec de l'azote sec ayant une température de 95°C. Le réacteur est alors rempli d'un mélange d'éthylène, de butène-1 et d'hydrogène. Dans ce mélange les pressions partielles des constituants sont :

éthylène	0,54 MPa
hydrogène	0,15 MPa
butène-1	0,21 MPa

La vitesse de fluidisation du mélange gazeux est maintenue à 25 cm/s et la température du gaz de fluidisation est maintenue à 80°C.

On introduit alors dans le réacteur 35 millimoles de triméthylaluminium et une quantité de catalyseur préparé précédemment correspondant à 0,33 millimole de titane. La pression totale du mélange gazeux est maintenue constante par introduction d'éthylène dans le réacteur. A la fin de la copolymérisation le réacteur est refroidi, dégazé, et enfin purgé à l'azote. On obtient une poudre de copolymère ayant :

- une densité de 0,919
- un indice $IF_{2,16}$ de 1 g/10 minutes et
- une masse volumique apparente de 0,41 g/cm^3.

Exemple 3

a) Préparation d'un prépolymère

Dans un réacteur métallique de capacité 1 m^3, équipé d'une double enveloppe et d'un agitateur tournant à 140 tours à la minute, on introduit successivement 450 litres de n-hexane, 15 g d'une composition antistatique "ASA-3" vendue par la société Shell (Hollande) contenant 0,55 % en poids de chrome et de calcium, une quantité de catalyseur préparé comme à l'exemple 2 (a) correspondant à 2,0 moles de titane, et 8,0 moles de tri-n-octylaluminium. La suspension de catalyseur ainsi préparée est chauffée à 70°C puis on introduit en 5 heures et 20 minutes de l'éthylène suivant un débit régulier de 15 kg/h. A la fin de la réaction de prépolymérisation, la suspension de prépolymère obtenue est refroidie à 60°C. On récupère 80 kg de prépolymère ayant d'excellentes propriétés d'écoulement à sec, un diamètre moyen en poids de 90 microns et une masse volumique apparente de 0,45 g/ml.

b) Copolymérisation de l'éthylène et de l'hexène-1 en phase gazeuse

Dans un réacteur à lit fluidisé de 45 cm de diamètre, on introduit sous atmosphère d'azote 100 kg d'une poudre de polyéthylène parfaitement anhydre à titre de poudre de charge provenant d'une réaction précédente. On y introduit ensuite un mélange gazeux chauffé à 80°C, constitué d'hydrogène, d'éthylène, d'hexène-1 et d'azote et animé d'une vitesse ascensionnelle de 44 cm/s. Les pressions partielles des constituants de ce mélange sont :

hydrogène	0,07 MPa
éthylène	0,325 MPa
hexène-1	0,058 MPa
azote	0,85 MPa

Puis on introduit dans ce réacteur le prépolymère obtenu précédemment selon un débit de 120 g par heure et du triéthylaluminium selon un débit de 24 millimoles par heure. Après stabilisation des conditions de polymérisation, on obtient selon un débit de 16 kg/h une poudre de copolymère ayant :

- une masse volumique apparente de 0,40 g/cm^3
- un indice de fluidité $IF_{2,16}$ de 0,9 g/10 minutes
- un paramètre d'écoulement n de de 1,5
- une densité de 0,918
- un diamètre moyen en poids de 600 microns
- un taux de fines ayant un diamètre inférieur à 125 microns de 0,4 % en poids
- une teneur en titane de 9 ppm
- une largeur de la répartition des masses moléculaires de 3,9

Revendications

1. Procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta comportant un support granulaire à base d'un oxyde réfractaire caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact du support granulaire avec :
(a) un composé de silicium
(b) un dialcoylmagnésium et éventuellement un trialcoylaluminium,
(c) un composé halogéné,
(d) un composé donneur d'électrons exempt d'atome d'hydrogène labile,
(e) un composé organométallique,
(f) un composé de titane tétravalent.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de silicium a la formule SiR_mX_{4-m} dans laquelle R est un groupe alcoyle, X est un atome d'halogène ou groupement alcoxy et $1 \leq m \leq 3$.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de silicium est un silazane ou un siloxane.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé donneur d'électrons exempt d'hydrogène labile est un silazane ou un orthoacétate.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé organométallique est le triméthylaluminium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur est préparé en réalisant les étapes qui consistent :
(a) à mettre en contact le support granulaire avec un composé de silicium,
(b) à mettre en contact le solide issu de l'étape (a) avec un dialcoylmagnésium et éventuellement un trialcoyl-aluminium,
(c) à mettre en contact le solide issu de l'étape (b) avec un composé halogéné,
(d) à mettre en contact le solide issu de l'étape (c) avec un composé donneur d'électrons exempt d'atome d'hydrogène labile,
(e) à mettre en contact le solide issu de l'étape (d) avec un composé organométallique, et
(f) à mettre en contact le solide issu de l'étape (e) avec un composé de titane tétravalent.

7. Catalyseur susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Utilisation du catalyseur selon la revendication 7, pour polymériser ou copolymériser une oléfine.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le catalyseur est mis en oeuvre en présence de triméthylaluminium en tant que cocatalyseur.

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9, pour obtenir un polymère ayant une masse volumique apparente allant de 0,37 à 0,50 g/cm^3.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2706467

N° d'enregistrement national

FA 487313
FR 9307718

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
A	WO-A-91 09881 (NESTE OY) * revendications 1,4,5 * * exemple 2 * ---	1,3
A	EP-A-0 208 524 (TOA NENRYO KOGYO K.K.) * exemples 1,2,71 * * revendications 1,3,4,8 * ---	1
A	EP-A-0 425 701 (TONEN CORPORATION) * exemple 1 * * revendication 1 * -----	1

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)

C08F

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
16 Mars 1994	Fischer, B

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)