



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007040A3

NUMERO DE DEPOT : 09300539

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 28 Février 1995

---

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 25 Mai 1993 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

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

représenté(e)(s) par : NICHELS William, 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 : SUPPORT DE CATALYSEUR ET CATALYSEUR DE POLYMERISATION DES ALPHA-OLEFINES; PROCEDES POUR LEUR OBTENTION ET POLYMERISATION DES ALPHA-OLEFINES EN PRESENCE DU CATALYSEUR.

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 28 Février 1995  
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE  
Secrétaire d'administration

Support de catalyseur et catalyseur de polymérisation  
des  $\alpha$ -oléfines; procédés pour leur obtention et  
polymérisation des  $\alpha$ -oléfines en présence du catalyseur

La présente invention concerne un support de catalyseur et un procédé d'obtention de ce support. La présente invention concerne aussi des catalyseurs de polymérisation des  $\alpha$ -oléfines obtenus à partir de ces supports, un procédé pour l'obtention de ces catalyseurs ainsi qu'un procédé de polymérisation des  $\alpha$ -oléfines en leur présence.

Il est connu de polymériser les  $\alpha$ -oléfines au moyen de catalyseurs déposés dans, ou sur, des supports polymériques poreux (EP-0283011; EP-0314131 et EP-344755). Selon ces documents, les supports polymériques donnant les meilleurs résultats sont les (co)polymères du styrène et du divinylbenzène ainsi que les chlorures de polyvinyle.

L'utilisation, pour la fabrication de catalyseurs de polymérisation des  $\alpha$ -oléfines, de ces supports de nature chimique différente de celles des polymères finaux et de masse moléculaire moyenne en poids généralement élevée conduit le plus souvent à des polymères d' $\alpha$ -oléfines qui ne présentent pas les qualités optimales souhaitées. En particulier on observe, lors de leur mise en oeuvre, la formation d'agglomérats issus des catalyseurs et qui altèrent les propriétés des objets obtenus.

Par ailleurs, il est généralement difficile de modifier la morphologie de ces supports. Enfin ils sont généralement onéreux ce qui diminue l'intérêt économique des catalyseurs ainsi obtenus.

L'utilisation, à titre de support, de polymères d' $\alpha$ -oléfines permet de résoudre partiellement ces problèmes (EP-0523879). Ce document qui décrit l'utilisation à titre de support, de particules de polymères d' $\alpha$ -oléfine, de dimension particulièrement élevée préconise également un prétraitement de ces particules afin de leur assurer la morphologie souhaitée.

La présente invention vise dès lors à obtenir, de manière économiquement intéressante un support polymérique de catalyseur de polymérisation des  $\alpha$ -oléfines parfaitement compatible avec le polymère final et qui ne présente pas les désavantages des supports polymériques appartenant à l'art antérieur.

A cet effet, l'invention concerne, à titre principal, un support de catalyseur comprenant au moins un polymère d' $\alpha$ -oléfine(s) se présentant sous la forme de particules de dimension moyenne de 5 à 350  $\mu\text{m}$  et dont le volume poreux généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 Å est d'au moins 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Par polymères d' $\alpha$ -oléfines, on entend essentiellement les homopolymères et copolymères des  $\alpha$ -oléfines contenant de 2 à 20 atomes de carbone telles que, par exemple, l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, les méthyl-1-butènes, les méthyl-1-pentènes, le 1-octène et le 1-décène.

Dans le cadre de la présente invention, sont également considérés comme polymères d' $\alpha$ -oléfines les copolymères des  $\alpha$ -oléfines décrites ci-avant avec d'autres monomères insaturés tels que, par exemple, les acides organiques insaturés et leurs dérivés, les esters vinyliques, les composés vinyliques aromatiques, les vinylsilanes ainsi que les dioléfines aliphatiques et monocycliques non conjuguées, les dioléfines alicycliques ayant un pont endocyclique et les dioléfines aliphatiques conjuguées.

De préférence, les supports polymériques selon la présente invention sont choisis parmi les homopolymères d' $\alpha$ -oléfines contenant de 2 à 15 atomes de carbone et les copolymères de ces  $\alpha$ -oléfines entre elles. Les homo- et co-polymères du propylène conviennent particulièrement bien.

Un avantage des supports selon la présente invention est qu'ils se présentent sous la forme de particules de dimension très variable. La dimension moyenne de ces particules peut atteindre des valeurs aussi faibles que 5  $\mu\text{m}$ . Cette dimension est généralement supérieure ou égale à 8  $\mu\text{m}$  et de préférence supérieure ou égale à 15  $\mu\text{m}$ . Le plus souvent ces particules ont une dimension moyenne inférieure ou égale à 350  $\mu\text{m}$ , de préférence

inférieure ou égale à 190  $\mu\text{m}$ , et plus particulièrement inférieure ou égale à 150  $\mu\text{m}$ . Des supports particulièrement préférés ont une dimension moyenne de 20 à 120  $\mu\text{m}$ .

5 Le volume poreux de ces supports est également une de leurs caractéristiques importantes. Le plus souvent ils présentent un volume poreux généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 Å d'au moins 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ . De préférence ce volume poreux est d'au moins 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$  et plus particulièrement d'au moins 0,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

10 Les supports polymériques selon la présente invention contiennent généralement une certaine quantité de résidus catalytiques issus des systèmes catalytiques (S), tels que définis ci-après, qui leur ont donné naissance. Ces résidus catalytiques, exprimés en poids du composé (a) défini ci-après par kg de support, sont le plus souvent d'au moins environ 0,3 g, de préférence d'au moins environ 2 g et plus particulièrement d'au moins environ 5 g de composé (a) par kg de support. Il est en outre souhaitable que cette quantité de résidus catalytiques soit inférieure ou égale à environ 170 g, généralement inférieure ou égale à environ 90 et plus particulièrement inférieure ou égale à environ 60 g de composé (a) par kg de support. On obtient de particulièrement bons résultats lorsque la quantité de résidu catalytique est de 10 à 50 g de composé (a) par kg de support.

15 Il va de soi que les supports ayant subi ultérieurement un traitement visant à en éliminer ces résidus catalytiques rentrent également dans le cadre de la présente invention.

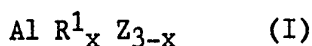
L'utilisation de ces supports pour la préparation de catalyseurs de polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés permet l'obtention de polymères dont la teneur en composés minéraux, appelée plus généralement teneur en cendres, est particulièrement faible.

30 Dans un second aspect, la présente invention concerne un procédé d'obtention de ces supports.

Les supports selon la présente invention sont généralement obtenus par polymérisation d'une ou plusieurs  $\alpha$ -oléfinés telles que définies ci-avant au moyen d'un système catalytique (S) contenant un composé catalytique (a) à base d'un métal de transition appartenant aux groupes IIIb, IVb, Vb et VIb du

Tableau Périodique (version publiée dans Handbook of Chemistry and Physics, 50e édition, page B-3 - 1969-1970) et un activateur choisi parmi les composés organoaluminiques.

L'activateur est généralement choisi parmi les composés  
5 répondant à la formule



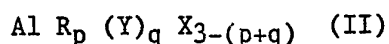
dans laquelle

- R<sup>1</sup> est un radical hydrocarboné contenant de 1 à 18 atomes de carbone;
- 10 - Z est un halogène; et
- x est un nombre quelconque tel que  $0 < x \leq 3$ .

Le composé catalytique (a) utilisé pour la fabrication des supports selon l'invention se présente généralement sous la forme de particules dont la dimension moyenne est d'au moins 2 µm. De  
15 préférence ces particules sont telles que leur dimension moyenne est d'au moins 5 µm et plus particulièrement d'au moins 10 µm. Cette dimension est généralement inférieure ou égale à 200 µm, le plus souvent inférieure ou égale à 100 µm et de préférence inférieure ou égale à 50 µm. Le volume poreux de ces particules de  
20 composé (a) généré par les pores de rayon de 200 à 15000 Å est d'au moins 0,02 cm<sup>3</sup>/g, de préférence d'au moins 0,05 et plus particulièrement d'au moins 0,1 cm<sup>3</sup>/g. Ce volume poreux est en outre généralement inférieur à 1 cm<sup>3</sup>/g.

Ce composé catalytique (a) est le plus souvent un composé  
25 solide à base de TiCl<sub>3</sub>, de forme cristalline δ telle que définie par exemple dans Journal of Polymer Science 51, pages 399-410 (1961), obtenu par un procédé impliquant la réduction d'un composé de titane tétravalent par un réducteur organoaluminique.

On utilise préférentiellement un composé catalytique (a)  
30 obtenu par traitement thermique, en présence d'un agent halogéné, du matériau liquide résultant de la mise en contact de tétrachlorure de titane (TiCl<sub>4</sub>), prétraité par un composé électrodonneur avec une composition (C) correspondant à la formule générale



35 dans laquelle

- R représente un radical hydrocarboné;

- Y représente un groupement choisi parmi  $-OR'$ ,  $-SR'$  et  $-NR'R''$  dans lequel  $R'$  et  $R''$  représentent chacun un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène;

- X représente un halogène;

5 - p est un nombre quelconque tel que  $0 < p \leq 2,5$ ;

- q est un nombre quelconque tel que  $0,5 < q < 3$ , la somme  $(p+q)$  étant telle que  $0,5 < (p+q) \leq 3$ .

Dans la formule (II), R, R' et R'' sont, dans le cas où ils représentent un radical hydrocarboné, généralement choisis chacun et  
10 indépendamment l'un de l'autre parmi :

- les radicaux alkyles linéaires ou branchés, contenant de 1 à 12 atomes de carbone;

- les radicaux alkényles contenant de 2 à 12 atomes de carbone;

15 - les radicaux cycloalkyles, éventuellement substitués, contenant de 5 à 12 atomes de carbone;

- les radicaux aryles, éventuellement substitués, contenant de 6 à 35 atomes de carbone;

- les radicaux arylalkyles contenant de 7 à 20 atomes de carbone.

20 Dans la formule (II) q est de préférence supérieur à 0,65 de préférence supérieur ou égal à 0,7. p est de préférence inférieur ou égal à 2,45. On obtient de bons résultats lorsque  $1 \leq p \leq 2$ .

25 La composition (C) est de préférence telle que X est du chlore, R est un radical alkyle linéaire ou branché contenant de 1 à 12 atomes de carbone, Y est un groupement  $-OR'$  dans lequel R' est un radical alkyle ou aryle tel que défini ci-avant.

30 Pour la préparation du composé catalytique (a), la composition (C) est mise en contact avec  $TiCl_4$ , lui-même prétraité par un composé électrodonneur. Ce composé électrodonneur est choisi en général parmi les composés organiques comprenant un ou  
plusieurs atomes ou groupements présentant une ou plusieurs paires d'électrons libres susceptibles d'assurer la coordination avec le titane. De préférence, le composé électrodonneur est  
choisi dans la famille des éthers aliphatiques, et plus particu-  
35 lièrement parmi ceux dont les radicaux aliphatiques comprennent de 2 à 8 atomes de carbone, de préférence 4 à 6 atomes de

carbone. L'éther diisomylique et l'éther di-n-butylique donnent de particulièrement bons résultats.

Le rapport molaire entre le  $TiCl_4$  et le composé électro-  
donneur peut varier de 0,01 mole à 20 moles de  $TiCl_4$  par mole de  
5 composé électrodonneur.

Les conditions générales de mise en contact du  $TiCl_4$ ,  
prétraité par le composé électrodonneur (appelé ci-après plus  
brièvement " $TiCl_4$  prétraité"), avec la composition (C) ne sont  
pas critiques pour autant qu'elles conduisent à la formation d'un  
10 matériau liquide substantiellement homogène et exempt de solide.  
En général, on introduit la composition (C), sous forme liquide  
pure ou sous forme diluée dans un diluant hydrocarboné inerte  
généralement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cyclo-  
aliphatiques et aromatiques liquides tels que les alcanes, les  
15 isoalcanes liquides et le benzène dans le  $TiCl_4$  prétraité, lui-  
même sous forme liquide ou dilué dans un diluant hydrocarboné  
inerte identique ou différent de celui dans lequel la composition  
(C) est éventuellement diluée.

La composition (C) et le  $TiCl_4$  prétraité sont mis en contact  
20 dans des quantités respectives telles qu'il se produise une  
réduction au moins partielle du  $TiCl_4$  sans production substan-  
tielle concomittante de précipité solide. A cet effet, la  
quantité de composition (C) mise en contact avec le  $TiCl_4$   
prétraité est telle que le rapport atomique entre l'aluminium  
25 contenu dans la composition (C) et le titane contenu dans le  
 $TiCl_4$  prétraité est généralement compris entre 0,05 et 10.

La température à laquelle est opérée la mise en contact  
entre la composition (C) et le  $TiCl_4$  prétraité est généralement  
de 0 à 60 °C, de préférence de 10 à 40 °C.

30 Le matériau liquide ainsi obtenu est alors transformé en  
particules solides par traitement thermique, à une température  
d'environ 20 à environ 150 °C, de préférence de environ 60 à  
environ 130 °C, en présence d'un agent halogéné.

Par "agent halogéné" on entend désigner tous les agents dont  
35 la présence contribue à transformer le trichlorure de titane  
solide qui se forme au cours du traitement thermique du matériau

liquide en la forme cristalline  $\delta$ , violette et stéréospécifique.

Ces agents sont généralement choisis parmi les composés halogénés inorganiques, les composés halogénés organiques, les halogénures d'hydrocarbylealuminium, les composés interhalogénés et les halogènes. Les composés halogénés inorganiques et les hydrocarbures halogénés conviennent bien.

La quantité d'agent halogéné mis en oeuvre est généralement comprise entre 0,1 et 20 moles d'agent halogéné par mole de trichlorure de titane présent dans le matériau liquide.

Cet agent halogéné peut être introduit dans le milieu réactionnel à n'importe quel moment du traitement thermique.

On obtient de particulièrement bons résultats lorsque l'agent halogéné est le  $\text{TiCl}_4$ . Dans ce cas, la quantité totale de  $\text{TiCl}_4$  mise en oeuvre est telle que le rapport molaire entre le titane mis en oeuvre et les radicaux R provenant de la composition (C) est d'au moins 2,7.

Il s'avère alors également avantageux de mettre en oeuvre l'entièreté du  $\text{TiCl}_4$  dès le début de la synthèse du composé (a).

Les particules de solide à base de trichlorure de titane complexé issues du traitement thermique sont ensuite le plus souvent soumises à un traitement de mûrissage généralement effectué à la température atteinte à la fin du traitement thermique. La durée de ce traitement est généralement de 15 minutes à 24 heures, de préférence de 30 minutes à 5 heures.

Il peut s'avérer avantageux de soumettre les particules du composé catalytique (a) à un traitement d'activation visant à maintenir la stabilité de ses propriétés et/ou à en augmenter la stéréospécificité. Ce traitement consiste à mettre les particules de composé catalytique (a) de préférence séparées du milieu dans lequel elles ont été préparées en contact avec un agent d'activation choisi parmi les composés organoaluminiques et les produits de la réaction d'un composé organoaluminique avec un composé choisi parmi les composés hydroxyaromatiques dont le groupe hydroxyle est stériquement bloqué. On trouvera d'autres détails en rapport avec ce traitement d'activation et notamment en rapport avec la nature des composés organoaluminiques et

hydroxyaromatiques, avec les conditions opératoires dans lesquelles on effectue ce traitement dans les brevets BE-A-803875 et EP-0261727 (SOLVAY) dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description.

5 On trouvera également des détails pratiques concernant la préparation du composé catalytique (a) et en particulier la nature de la composition (C), son mode de préparation et les conditions opératoires à utiliser dans la demande de brevet européen EP-A-0485006 (SOLVAY) dont le contenu est incorporé par  
10 référence dans la présente description.

Le composé (a) ainsi obtenu est alors de préférence séparé de son milieu de préparation, généralement lavé et éventuellement séché avant d'être mis en oeuvre dans la réaction de polymérisation décrite ci-avant pour l'obtention des supports selon la  
15 présente invention. Il est également possible de le stocker sous forme de suspension dans un diluant hydrocarboné inerte ou sous forme sèche avant sa mise en oeuvre dans ladite réaction de polymérisation.

La teneur en trichlorure de titane de ces composés (a) est  
20 le plus souvent supérieure ou égale à 50 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 75 % en poids. La teneur en composé électrodonneur de ces composés (a) est généralement inférieure ou égale à 15 % en poids et de préférence inférieure ou égale à 10 % en poids.

25 Le composé (a) ainsi obtenu se présente sous la forme de particules de forme sensiblement sphérique, de distribution granulométrique étroite. Il est possible de régler sa morphologie et en particulier sa porosité en faisant varier, dans les limites décrites ci-avant, les conditions opératoires de sa  
30 préparation et en particulier la nature de la composition (C).

La polymérisation permettant l'obtention du support peut être effectuée selon n'importe quel procédé connu : en solution ou en suspension dans un diluant hydrocarboné inerte généralement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et  
35 aromatiques liquides tels que les alcanes, les isoalcanes liquides et le benzène ou dans le monomère, ou un des monomères,

maintenu à l'état liquide ou encore en phase gazeuse. De préférence les supports sont obtenus par polymérisation dans un des monomères maintenu à l'état liquide ou en suspension dans un hydrocarbure aliphatique. On obtient de bons résultats lorsque  
5 cette polymérisation est effectuée en suspension dans les alcanes.

La température de polymérisation est choisie généralement de 0 à 200 °C et de préférence de 20 à 90 °C. La pression est choisie le plus souvent entre la pression atmosphérique et 50  
10 atmosphères et de préférence entre 1 et 45 atmosphères. Cette pression est bien entendu fonction des conditions dans lesquelles est effectuée la polymérisation.

La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu.

15 La polymérisation est de préférence effectuée dans des conditions telles qu'il se forme une quantité de polymère d'au moins 5 grammes par gramme de composé catalytique (a). De préférence la quantité de polymère formée est supérieure ou égale à environ 10 grammes et plus particulièrement supérieure ou égale à  
20 environ 15 grammes par gramme de composé catalytique (a). Il s'avère également avantageux d'effectuer cette polymérisation dans des conditions telles que la quantité de polymère formé soit inférieure ou égale à environ 3300 grammes de polymère, de préférence inférieure ou égale à environ 500 grammes et plus particulièrement inférieure ou égale à environ 200 grammes de polymère  
25 par gramme de composé (a). On obtient de bons résultats lorsque la quantité de polymère formée est de environ 20 à environ 100 g par g de composé (a).

Pour effectuer cette polymérisation, on peut introduire,  
30 dans le réacteur de polymérisation, l'activateur et le composé catalytique (a) de manière séparée. On peut également les mettre en contact, à une température comprise entre - 40 ° et 80 °C, pendant une durée qui est dépendante de cette température et qui peut aller d'une heure à plusieurs jours, avant de les introduire  
35 dans le réacteur de polymérisation.

La quantité totale d'activateur mis en oeuvre n'est pas

critique; elle est en général supérieure à 0,1 mmole par litre de diluant, de monomère liquide, ou de volume de réacteur, de préférence supérieure à 0,5 mmole par litre.

5 La quantité de composé catalytique (a) mise en oeuvre est de préférence déterminée en fonction de sa teneur en  $TiCl_3$ . Elle est choisie en général de manière à ce que la concentration du milieu de polymérisation soit supérieure à 0,01 mmole de  $TiCl_3$  par litre de diluant, de monomère liquide ou de volume de réacteur et de préférence supérieure à 0,05 mmole par litre.

10 Le rapport des quantités de composé organométallique et de composé catalytique (a) n'est pas critique non plus. On le choisit généralement de manière à ce que le rapport molaire de l'activateur au  $TiCl_3$  présent dans le composé catalytique (a) soit compris entre 0,5 et 20, de préférence entre 1 et 15. Les  
15 meilleurs résultats sont obtenus lorsque le rapport molaire est compris entre 2 et 12.

Le poids moléculaire moyen des polymères constitutifs du support selon le procédé de l'invention peut être réglé par l'addition au milieu de polymérisation d'un ou plusieurs agents  
20 de réglage du poids moléculaire moyen comme l'hydrogène, le diéthylzinc, les alcools, les éthers et les halogénures l'alkyle.

Les supports ainsi obtenus se présentent sous la forme de particules sensiblement sphériques, de distribution granulométrique étroite. Leur morphologie peut être aisément réglée en  
25 fonction de l'application souhaitée. En effet, les propriétés de ces supports dépendent d'une part de la morphologie des composés (a) qui leur ont donné naissance et qui peut être aisément modifiée comme décrit ci-avant et d'autre part des conditions dans lesquelles la polymérisation est effectuée. En particulier, les  
30 dimensions moyennes des particules de support peuvent être réglées par la quantité de polymère formée et ses propriétés physiques peuvent être réglées en faisant varier, par exemple, la nature du (des) monomère(s), la quantité d'agent de réglage de la masse moléculaire ou en introduisant un ou plusieurs additifs  
35 appelés généralement terconstituants dans le milieu de polymérisation.

On constate de manière étonnante que la faible quantité de polymère contenue dans les supports est suffisante pour leur conférer l'ensemble des propriétés souhaitées. On constate également qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer un traitement  
5 complémentaires des supports selon la présente invention pour qu'ils possèdent ces propriétés.

Un troisième aspect de la présente invention concerne des catalyseurs utilisables pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés comprenant un composé catalytique (b), de préférence différent du  
10 composé catalytique (a) et contenant au moins un métal de transition appartenant aux groupes IIIb, IVb, Vb et VIb du Tableau Périodique fixé dans, ou sur, les supports définis ci-avant.

Selon la présente invention, le composé catalytique (b),  
15 appelé ci-après plus simplement composé (b), peut être un composé métallocène dérivé des métaux de transition repris ci-avant. Le composé (b) peut également être choisi parmi les composés solides comprenant un dérivé de titane supporté sur un composé de magnésium insoluble dans les hydrocarbures. Enfin, le composé  
20 (b) peut être choisi parmi les composés solides à base de trichlorure de titane complexé par un donneur d'électrons choisi parmi les composés organiques comprenant un ou plusieurs atomes ou groupements présentant une ou plusieurs paires d'électrons libres. Ces derniers composés donnent de particulièrement bons  
25 résultats.

Ces différents composés (b) ainsi que les procédés pour leur obtention sont bien connus de l'homme du métier et font partie de l'état de la technique.

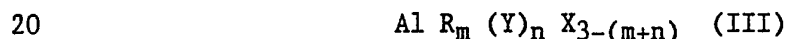
Les catalyseurs selon la présente invention sont généralement obtenus en ajoutant au milieu de préparation du composé  
30 (b), à un moment quelconque, le support tel que décrit ci-avant de manière à ce que le composé catalytique (b) se fixe dans, ou sur, ledit support. A cet effet, il est avantageusement fait usage de procédés de préparation du composé (b) dans lesquels le  
35 milieu réactionnel se présente au moins à un moment quelconque sous la forme d'un matériau liquide substantiellement homogène et

exempt de solide.

Dans ce cas, le support est ajouté de préférence audit matériau liquide. Il va de soi que le support peut également être ajouté au milieu de préparation dudit composant (b) avant  
5 l'obtention d'un tel matériau liquide.

Les matériaux liquides donnant de bons résultats contiennent généralement au moins un composé de titane. Les matériaux liquides contenant au moins un composé de magnésium conviennent également. A titre d'exemples préférés de ces matériaux  
10 liquides, on peut citer les solutions de trichlorure de titane complexé par un ou plusieurs composés donneurs d'électrons et les solutions contenant des complexes mixtes d'halogénure de magnésium et d'alkoxytitane.

Les catalyseurs préférés selon la présente invention, sont  
15 obtenus par traitement thermique, en présence d'un agent halogéné et des particules de support décrites ci-avant, du matériau liquide obtenu par mise en contact du  $TiCl_4$  prétraité par un composé électrodonneur avec une composition (0) répondant à la formule générale



dans laquelle

- R représente un radical hydrocarboné;
- Y représente un groupement choisi parmi  $-OR'$ ,  $-SR'$  et  $-NR'R''$  dans lequel  $R'$  et  $R''$  représentent chacun un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène;  
25
- X représente un halogène;
- n est un nombre quelconque tel que  $0 < n \leq 0,5$ ;
- m est un nombre quelconque tel que  $0 < m < 3$ , la somme  $(m+n)$  étant inférieure ou égale à 3.

30 Dans la formule (III), n est de préférence un nombre inférieur à 0,45 et de préférence inférieur ou égal à 0,4. Les compositions (0) de formule (III) donnant de bons résultats sont généralement telles que  $1 \leq m \leq 2$ .

35 La composition du matériau liquide obtenu lors de la préparation de ce composé (b) est généralement différente de celle du matériau liquide obtenu lors du composé (a).

La nature du  $TiCl_4$  prétraité par le composé électrodonneur, celle de l'agent halogéné ainsi que les conditions dans lesquelles sont effectués la mise en contact de la composition (0) avec ce  $TiCl_4$  et le traitement thermique sont identiques à  
5 celles décrites précédemment pour l'obtention du composé (a).

L'agent halogéné préféré est ici encore le  $TiCl_4$ . Dans ce cas il peut s'avérer souhaitable de mettre en oeuvre la totalité de ce  $TiCl_4$  en une fois dès le début de la synthèse du catalyseur. La quantité totale de  $TiCl_4$  mise en oeuvre est telle que  
10 le rapport molaire entre le titane mis en oeuvre et les radicaux R présents dans la composition (0) est inférieur ou égal à 2,7.

Les particules de catalyseurs ainsi obtenues peuvent également être soumises aux traitements de mûrissage et/ou d'activation tels que décrit ci-avant en rapport avec le composé (a).

15 Les catalyseurs selon l'invention présentent un aspect identique à celui des supports utilisés lors de leurs obtention.

De forme généralement sphérique, ils ont une dimension de 5 à 350  $\mu m$ . Cette dimension est généralement supérieure ou égale à 8  $\mu m$  et de préférence supérieure ou égale à 15  $\mu m$ . Le plus  
20 souvent la dimension moyenne des catalyseurs selon l'invention est inférieure ou égale à 190  $\mu m$ , et plus particulièrement inférieure ou égale à 150  $\mu m$ . La répartition granulométrique des catalyseurs selon l'invention est généralement étroite. Leur composition est généralement telle que la teneur en composé (b)  
25 est d'au moins 20 g par kg de catalyseur, de préférence d'au moins 80 et plus particulièrement d'au moins 150 g par kg de catalyseur. Le plus souvent les catalyseurs selon la présente invention contiennent moins de 850 g de composé (b) par kg de préférence moins de 700 et plus particulièrement moins de 600 g  
30 de composé (b) par kg de catalyseur.

La teneur en polymère d' $\alpha$ -oléfine est en outre le plus souvent supérieure ou égale à 150 g par kg de catalyseur, de préférence supérieure ou égale à 300 g. Cette teneur est en outre généralement inférieure à 980 g par kg de catalyseur et  
35 plus particulièrement inférieure à 920 g par kg de catalyseur.

Quelle que soit leur morphologie, les catalyseurs selon la

présente invention présentent une activité et une stéréospécificité élevées. En particulier on n'observe pas de diminution de l'activité catalytique lorsque le volume poreux augmente et/ou la dimension des particules augmentent.

5           La présente invention concerne enfin un procédé d'homopolymérisation et/ou de copolymérisation des  $\alpha$ -oléfinés telles que définies ci-avant en présence d'un système catalytique (T) comprenant le catalyseur défini ci-avant et un activateur choisi parmi les composés organoaluminiques tels que définis ci-avant en rapport  
10 avec le système catalytique (S). Cet activateur peut être identique à ou différent de celui utilisé pour le système catalytique (S).

15           Les systèmes catalytiques (T) ainsi définis peuvent également contenir au moins un terconstituant connu pour améliorer leur stéréospécificité et/ou leur activité.

20           Un procédé de polymérisation particulièrement intéressant concerne la polymérisation du propylène, du 1-butène et du 4-méthyl-1-pentène en polymères cristallins au moyen d'un système catalytique (T). Ces systèmes catalytiques (T) s'appliquent également à la copolymérisation des  $\alpha$ -oléfinés avec au moins un comonomère non identique choisi parmi les  $\alpha$ -oléfinés dont la molécule contient de 2 à 18 et de préférence de 2 à 6 atomes de carbone ainsi que les dioléfinés comprenant de 4 à 18 atomes de carbone.

25           Ces systèmes catalytiques (T) s'appliquent encore à la fabrication de copolymères appelés à blocs qui sont constitués au départ d' $\alpha$ -oléfinés ou de dioléfinés. Ces copolymères à blocs consistent en des blocs distincts de composition variable; chaque bloc consistant en un homopolymère d'une  $\alpha$ -oléfine ou en un copolymère comprenant une  $\alpha$ -oléfine et au moins un comonomère  
30 choisi parmi les  $\alpha$ -oléfinés et les dioléfinés. Les  $\alpha$ -oléfinés et les dioléfinés sont choisies parmi celles mentionnées ci-dessus.

35           Les systèmes catalytiques (T) selon l'invention conviennent bien pour la polymérisation stéréospécifique du propylène et en particulier pour la fabrication d'homopolymères du propylène et

de copolymères de ce dernier contenant au total au moins 50 % en poids de propylène et de préférence au moins 60 % en poids de ce dernier.

5 Les conditions opératoires dans lesquelles cette polymérisation peut être effectuée sont semblables à celles définies ci-avant en rapport avec l'obtention des supports.

Un avantage de la présente invention est qu'il est possible d'obtenir des catalyseurs poreux et très actifs. L'utilisation de tels catalyseurs permet dans des conditions très avantageuses d'obtenir des copolymères contenant des quantités élevées de comonomères.

L'utilisation de ces catalyseurs les plus poreux pour l'obtention de ces copolymères est principalement avantageuse dans les procédés dans lesquels les monomères sont maintenus en phase gazeuse.

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.

20 La porosité des composés catalytiques (a), des supports et des catalyseurs est mesurée par la méthode de pénétration de mercure au moyen de porosimètres commercialisés par CARLO ERBA CO. dans la zone des rayons de pore compris entre 75 et 75000 Å. On obtient ainsi la courbe du volume poreux exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  en fonction du diamètre des pores.

Le diamètre moyen des particules de support et de catalyseur sont estimés par observation au microscope optique (grossissement 200) de ces particules mises en suspension dans de la décaline.

- 30 Ds = diamètre moyen des particules de support en  $\mu\text{m}$ .  
 VPs = volume poreux interne du support généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 Å exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .  
 Da = diamètre moyen des particules de composé catalytique (a) exprimé en  $\mu\text{m}$ .  
 35 VPa = volume poreux des composés catalytiques (a) généré par les pores de rayons de 200 à 15000 Å exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .  
 Dc = diamètre moyen des catalyseurs exprimé en  $\mu\text{m}$ .

- VPc = volume poreux des catalyseurs généré par les pores de rayons compris entre 200 et 15000 Å exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- 5  $\alpha$  = activité catalytique exprimée conventionnellement en grammes de polymère insoluble dans le milieu de polymérisation, obtenus par heure et par gramme de  $\text{TiCl}_3$  contenu dans le catalyseur. Cette activité est appréciée indirectement à partir de la détermination de la teneur résiduelle en titane dans le polymère par fluorescence X.
- 10 PSA = poids spécifique apparent de la fraction de polymère insoluble exprimé en  $\text{g}/\text{dm}^3$ .
- fTri = indice d'isotacticité du polymère, apprécié par la fraction molaire de triades isotactiques (enchaînement séquencé de trois unités monomériques de propylène en configuration méso) dans le polymère total. Cette valeur est déterminée par résonance magnétique nucléaire en  $^{13}\text{C}$  comme décrit dans Macromolécules, volume 6, n° 6, page 925 (1973) et dans les références (3) à (9) de cette publication.
- 15 MFI = indice de fluidité en fondu mesuré sous une charge de 2,16 kg à 230 °C et exprimé en  $\text{g}/10\text{min}$  (norme ASTM D 1238 (1986)).
- 20

Isoamyl = radical isoamyle  $(\text{CH}_3)_2 \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

#### Exemples 1 à 2

##### 25 A - Préparation du composé catalytique (a)

Dans un réacteur d'un litre muni d'un agitateur à une pale tournant à 350 tr/min, préalablement purgé à l'azote, on introduit 100 ml d'hexane et 69 ml (340 mmole) d'éther diisoamylique (EDIA).

30 Cette solution étant maintenue à 30 °C, on y additionne, pendant 30 minutes, 60 ml de  $\text{TiCl}_4$ .

Après cet ajout, une composition (C) de formule brute  $\text{Al Et}_{1,2} (\text{O Isoamyl})_{0,8} \text{Cl}$  obtenue au préalable par mise en contact de 80 ml d'hexane avec successivement 17 ml (136 mmole) de chlorure de diéthylaluminium (DEAC) et 12 ml d'alcool isoamylique est introduite en une heure. Le rapport molaire entre le titane

35

et le radical éthyle est de 3,3.

La température est alors progressivement augmentée pour atteindre 100 °C après 2 heures. Au cours de ce traitement thermique apparaissent les premières particules de solide. La suspension est maintenue à cette température pendant une heure (mûrissage) puis ramenée à température ambiante.

La phase liquide est alors séparée du composé catalytique (a) par décantation et celui-ci est lavé à l'hexane et séché sous courant d'azote.

Ce composé catalytique (a) de couleur violacée contient, par kg, 814 g de  $TiCl_3$ , le Da et le VPa sont respectivement de 15 et 0,1.

#### B - Préparation des supports

Dans un autoclave de 1 l préalablement conditionné, on introduit successivement 220 ml d'hexane, 25 ml d'une solution à 80 g/l de DEAC dans l'hexane et environ 1 gramme de composé (a) préparé ci-avant. Après avoir amené la température à 30 °C, on introduit une quantité de propylène telle que renseignée dans le Tableau I ci-après tout en veillant à ne pas dépasser 1,5 bars de propylène dans l'autoclave. Lorsque la pression partielle en propylène est redevenue presque nulle, le support est lavé à l'hexane.

Les caractéristiques de ces supports sont également renseignées dans le Tableau I. A l'exemple 1, une partie du support est prélevée, lavée et séchée en vue d'en déterminer les caractéristiques.

#### C - Préparation des catalyseurs

Dans l'autoclave contenant le support, on ajoute, à 30 °C, 23 ml (45,2 mmole) d'EDIA avant d'introduire, en une demi-heure, 20 ml de  $TiCl_4$ .

Cette suspension étant maintenue à 30 °C, on y additionne, pendant 1 heure, une composition (0) de formule brute  $Al Et_{1,75} (0 \text{ Isoamyl})_{0,25} Cl$  obtenue au préalable par mise en contact de 27 ml d'hexane avec successivement 6 ml de DEAC et 1,3 ml d'alcool isoamylique est introduite en une demi-heure. Le rapport molaire entre le titane et le radical éthyle est de 2,3.

La température est alors progressivement augmentée pour atteindre 100 °C après 1 heure. Cette température est maintenue pendant deux heures avant d'être ramenée à température ambiante.

5 La phase liquide est alors séparée du catalyseur par décantation puis ce dernier est lavé à l'hexane et séché sous courant d'azote.

Les propriétés de ces catalyseurs, de couleur violacée, sont reprises dans le Tableau I.

10 D - Polymérisation du propylène en suspension dans le monomère liquide en présence des solides catalytiques (conditions de référence)

Dans un autoclave de 5 l, préalablement séché, on introduit sous balayage d'azote sec :

- 15 - 400 mg de DEAC (sous forme d'une solution dans l'hexane à 80 g/l);
- une quantité de solide catalytique telle que la quantité de  $TiCl_3$  introduite est de 60 mg environ (le rapport molaire entre le DEAC et le  $TiCl_3$  présent dans le solide vaut ainsi environ 10);
- 20 - de l'hydrogène sous pression partielle d'environ 1 bar;
- 3 l de propylène liquide.

25 On maintient le réacteur à 65 °C sous agitation pendant 3 heures. Ensuite, on dégaze le propylène excédentaire et on récupère le polypropylène (PP) formé se présentant sous forme de grains de morphologie régulière.

Les résultats obtenus au cours des essais de polymérisation avec les différents solides catalytiques sont aussi consignés au Tableau I ci-après.

TABLEAU I

<u>Exemples</u>	1	2
<u>Préparation des supports</u>		
Poids de composé (a) (g)	0,6	1,6
Quantité de propylène (g)	35	25
Ds	90	-
VPs	0,77	-
Composition (g de support/g composé (a))	40	11
Aspect de surface	irrégulier	irrégulier
<u>Caractérisation des catalyseurs</u>		
Teneur en $TiCl_3$ (g/kg)	361	506
Dc	90	40
VPc	0,2	0,28
Aspect de surface	irrégulier	irrégulier
<u>Résultats en polymérisation</u>		
Activité $\alpha$	4140	3770
PSA	280	348
fTri	93	94
MFI	6,7	2,6

Exemple comparatif 3R

Dans un réacteur d'un litre muni d'un agitateur à une pale tournant à 250 tr/min, préalablement purgé à l'azote, on  
5 introduit 100 ml d'un mélange sec d'hydrocarbures aliphatiques bouillant à 175 °C (commercialisé sous le nom d'ISOPAR H par EXXON CHEMICAL) et 60 ml de  $TiCl_4$ .

Cette solution étant maintenue à 30 °C, on y additionne, pendant 30 minutes, 69 ml (340 mmole) de di-isoamyl-éther (EDIA).

10 Après cet ajout, une composition de formule brute  $Al Et_{1,4} (O Isoamyl)_{0,6} Cl$  obtenue au préalable par mise en contact de 80 ml d'ISOPAR avec successivement 17 ml (136 mmole) de chlorure de diéthylaluminium (DEAC) et 9 ml d'alcool isoamylique est introduite en une demi-heure. La température est alors

progressivement augmentée pour atteindre 100 °C après 1 heure. Au cours de ce traitement thermique apparaissent les premières particules de solide. La suspension est maintenue à cette température pendant deux heures (mûrissage) puis ramenée à  
5 température ambiante.

La phase liquide est alors séparée du composé catalytique (a) par décantation et le composé (a) est lavé à l'hexane et séché sous courant d'azote.

Ce catalyseur de couleur violacée contient, par kg, 770 g de  
10  $TiCl_3$ , son Dc est compris entre 15 et 25, et son VPc de 0,18.

Soumis au test de polymérisation tel que décrit à l'exemple 1, ce catalyseur conduit, avec une activité  $\alpha$  de 2200, à la formation d'un polymère présentant un PSA de 318, un MFI de 25,1, un fTri de 93.

15 La comparaison de cet essai avec les exemples selon l'invention démontre que ces derniers présentent une activité particulièrement élevée même lorsque leur volume poreux est élevé.

#### Exemples 4 et 5

20 Le catalyseur de l'exemple 4 est obtenu de manière identique à celle utilisée pour l'exemple 1 mais en remplaçant aux étapes A et C l'hexane par l'ISOPAR. En outre, à l'étape A, la température est augmentée à 100 °C en une heure puis maintenue à cette valeur pendant 2 heures.

25 Le catalyseur de l'exemple 5 est obtenu en reproduisant celui de l'exemple 4 mais en ajoutant à l'étape A, 14,8 ml d'alcool isoamylique. La formule brute de la composition (C) ainsi obtenue est  $Al Et_1 (O Isoamyl)_1 Cl$ .

30 Les caractéristiques de ces exemples sont reprises au Tableau II ci-après.

TABLEAU II

<u>Exemples</u>	4	5
<u>Préparation des supports</u>		
Poids de composé (a) (g)	2,3	1,6
Da	20	25
VPa	0,2	0,17
Quantité de propylène (g)	70	65
Ds	90	120
VPs	0,75	0,55
<u>Composition</u>		
(g de support/g composé (a))	21	28
Aspect de surface	irrégulier	lisse
<u>Caractérisation des catalyseurs</u>		
Teneur en $TiCl_3$ (g/kg)	296	252
Dc	90	120
VPc	0,44	0,22
Aspect de surface	irrégulier	lisse
<u>Résultats en polymérisation</u>		
Activité $\alpha$	3570	3700
PSA	336	347
fTri	91	91
MFI	6,1	5,8

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

1. Support de catalyseur comprenant au moins un polymère d' $\alpha$ -oléfine(s) se présentant sous forme de particules de dimension moyenne de 5 à 350  $\mu\text{m}$  dont le volume poreux généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 Å est d'au moins 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

2. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d' $\alpha$ -oléfine(s) est un homo- ou un co-polymère du propylène.

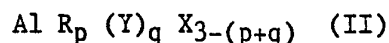
3. Support selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la dimension moyenne des particules est de 20 à 120  $\mu\text{m}$ .

4. Procédé d'obtention d'un support de catalyseur par polymérisation d'une ou plusieurs  $\alpha$ -oléfines au moyen d'un système catalytique (S) contenant un composé catalytique (a) à base d'un métal de transition appartenant aux groupes IIIb, IVb, Vb et VIb du Tableau Périodique et un activateur choisi parmi les composés organoaluminiques.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé (a) se présente sous la forme de particules de dimension moyenne de 2 à 200  $\mu\text{m}$ , de volume poreux généré par les pores de rayon de 200 à 15000 Å d'au moins 0,02  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la quantité de polymère formé varie de 5 à environ 3300 grammes par gramme de composé (a).

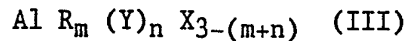
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le composé catalytique (a) est obtenu par traitement thermique, en présence d'un agent halogéné, du matériau liquide résultant de la mise en contact de tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ), prétraité par un composé électrodonneur avec une composition (C) correspondant à la formule générale



dans laquelle

- R représente un radical hydrocarboné;
  - Y représente un groupement choisi parmi -OR', -SR' et -NR'R'' dans lequel R' et R'' représentent chacun un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène;
  - 5 - X représente un halogène;
  - p est un nombre quelconque tel que  $0 < p \leq 2,5$ ;
  - q est un nombre quelconque tel que  $0,5 < q < 3$ , la somme (p+q) étant telle que  $0,5 < (p+q) \leq 3$ .
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que  
10 l'agent halogéné est le  $TiCl_4$ .
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité totale de  $TiCl_4$  mise en oeuvre est telle que le rapport molaire entre le titane et les radicaux R provenant de la composition (C) est d'au moins 2,7.
- 15 10. Catalyseur utilisable pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés comprenant un composé (b) contenant au moins un métal de transition appartenant aux groupes IIIb, IVb, Vb et VIb du Tableau Périodique fixé dans ou sur le support de l'une quelconque des revendications 1 à 3.
- 20 11. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé (b) comprend un dérivé de titane supporté sur un composé de magnésium insoluble dans les hydrocarbures.
12. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé (b) comprend au moins un métallocène dérivé d'un  
25 métal de transition.
13. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé (b) est un solide à base de trichlorure de titane complexé par un donneur d'électrons choisi parmi les composés organiques comprenant un ou plusieurs atomes ou groupements  
30 présentant une ou plusieurs paires d'électrons libres.
14. Catalyseur selon la revendication 13, obtenu par traitement thermique en présence d'un agent halogéné et des

particules de support, du matériau liquide obtenu par mise en contact du  $\text{TiCl}_4$  prétraité par un composé électrodonneur avec une composition (0) répondant à la formule générale



5 dans laquelle

- R représente un radical hydrocarboné;
- Y représente un groupement choisi parmi  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{SR}'$  et  $-\text{NR}'\text{R}''$  dans lequel R' et R'' représentent chacun un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène;
- 10 - X représente un halogène;
- n est un nombre quelconque tel que  $0 < n \leq 0,5$ ;
- m est un nombre quelconque tel que  $0 < m < 3$ , la somme (m+n) étant inférieure ou égale à 3.

15 15. Catalyseur selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent halogéné est le  $\text{TiCl}_4$ .

16. Catalyseur selon la revendication 15, caractérisé en ce que la quantité totale de  $\text{TiCl}_4$  mis en oeuvre est telle que le rapport molaire entre le titane et les radicaux R provenant de la composition (0) est inférieur ou égal à 2,7.

20 17. Procédé pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines au moyen d'un système catalytique (T) comprenant un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 10 à 16 et un composé organoalumine.

25 18. Procédé selon la revendication 17, appliqué à la polymérisation stéréospécifique du propylène.



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 4441  
BE 9300539

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
D,X	EP-A-0 523 879 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY) * revendications 1-5 * ---	1,2,10, 11,17,18	C08F4/02
A	EP-A-0 283 011 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY) * revendications 1,4 * * exemple 1B * ---	1	
X	EP-A-0 168 317 (ATOCHEM)  * page 4, ligne 7 - ligne 27 * * exemples 1,10 * * page 28 * ---	1,3,10, 17	
X	FR-A-2 357 582 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 21; exemple 1 * ---	4	
A	* page 8, ligne 9 - ligne 27 * ---	7,8	
A	DE-A-24 35 609 (INSTITUT NEFTECHIMITSCHESKOWO SINTERA IMENI) * exemples 17,20 * -----	4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)  C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
17 Février 1994		Fischer, B	
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>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</p> <p>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  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 01/82 (POAC/84)

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

BO 4441  
BE 9300539

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.

17-02-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0523879	20-01-93	JP-A- 5009217	19-01-93
		US-A- 5275993	04-01-94
EP-A-0283011	21-09-88	JP-C- 1765358	11-06-93
		JP-B- 4057685	14-09-92
		JP-A- 63227605	21-09-88
		JP-A- 63289004	25-11-88
		JP-A- 1038409	08-02-89
		JP-A- 1098604	17-04-89
		CA-A- 1299807	28-04-92
		CN-A- 1065072	07-10-92
		DE-A- 3882253	19-08-93
		DE-T- 3882253	27-01-94
		US-A- 4900706	13-02-90
		US-A- 5051484	24-09-91
EP-A-0168317	15-01-86	FR-A- 2567526	17-01-86
		JP-A- 61036305	21-02-86
FR-A-2357582	03-02-78	GB-A- 1554444	24-10-79
		AU-B- 507060	31-01-80
		AU-A- 2620777	21-12-78
		DE-A- 2730327	12-01-78
		NL-A- 7707610	11-01-78
		US-A- 4166167	28-08-79
DE-A-2435609	06-02-75	BE-A- 818000	23-01-75
		CA-A- 1031899	23-05-78
		FR-A, B 2245672	25-04-75
		GB-A- 1477825	29-06-77
		US-A- 4161462	17-07-79
		US-A- 4182811	08-01-80