

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 05595

(54)

Procédé de préparation de polymères d' α -oléfines.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 F 10/00, 4/42.

(22)

Date de dépôt..... 20 mars 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 22 mars 1980, n° 36343/1980.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.

(71)

Déposant : Société dite : CHISSO CORPORATION, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Akihiro Sato, Masami Tachibana, Kazutsune Kikuta et Yoshiharu Higuchi.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention est relative à la préparation de polymères d' α -oléfines et, plus particulièrement, à un procédé de préparation de polymères d' α -oléfines hautement cristallins ayant une bonne forme particulaire, avec un rendement élevé, faisant appel à un catalyseur préalablement activé convenant à la polymérisation des α -oléfines, en particulier à la polymérisation en phase gazeuse et, en outre, comme variante de polymérisation en phase gazeuse, une association de polymérisation en suspension ou en masse et de polymérisation en phase gazeuse.

La Demanderesse a mis au point des procédés de polymérisation d'éthylène ou d' α -oléfines contenant de l'éthylène faisant appel à des catalyseurs comprenant une association d'un composé organique d'aluminium, etc. et d'un produit solide (dit ci-après constituant catalytique solide) obtenu en fixant un composé de métal de transition sur un support d'un produit solide (I) obtenu en faisant réagir un halogénure de métal trivalent avec un composé de métal divalent, suivant les divers modes de réaction suivants.

On a proposé, par exemple, les procédés suivants:

- (1) un procédé suivant lequel on fait réagir un composé d'un métal de transition avec le produit solide (I) précité, en présence d'un composé aromatique (brevets japonais publiés n° 13.609/1972, 16.782/1974);
- (2) un procédé suivant lequel on fait réagir le produit solide (I) précité avec un polysiloxane ou un donneur d'électrons, puis avec un composé d'un métal de transition (cf. brevet japonais n° 13.827/1977, et demande de brevet japonais ouverte à l'inspection publique n° 61.283/1979);
- (3) un procédé suivant lequel on ajoute simultanément un polysiloxane ou un donneur d'électrons et un composé de métal de transition - ou un de leurs complexes - au produit solide (I) précité, pour les faire réagir (cf. demandes de brevets japonais 116.078/1979, 113.687/1979, 124.091/1979);

(4) un procédé suivant lequel on fait réagir au moins une sorte de donneurs d'électrons et/ou une sorte d'accepteurs d'électrons avec le produit solide (I) précité, en plusieurs parties divisées (demande de brevet japonais n° 29543/1980);

(5) un procédé suivant lequel on fait réagir au moins une sorte de donneurs d'électrons et au moins une sorte d'accepteurs d'électrons avec le produit solide (I) précité et on utilise, à ce moment là, $TiCl_4$ comme accepteur d'électrons au moins une fois, puis on associe le constituant catalytique solide résultant, un composé organique d'aluminium et un donneur d'électrons (cf. demande de brevet japonais n° 34238/1980);

(6) un procédé suivant lequel on fait réagir au moins une sorte de donneurs d'électrons et au moins une sorte d'accepteurs d'électrons avec le produit solide (I) précité et, à ce moment là, on utilise $TiCl_4$ au moins une fois comme accepteur d'électrons, puis on soumet une association du constituant catalytique solide résultant, d'un composé organique d'aluminium, d'une α -oléfine et d'un donneur d'électrons à un traitement de polymérisation afin de préparer un catalyseur pré-activé pour la polymérisation d' α -oléfines (cf. demande de brevet japonais n° 75409/1980);

(7) un procédé suivant lequel on ajoute au moment de la polymérisation divers additifs tels qu'alcoolates de titane, huiles de silicone, éthers dialcoyliques de polyéthylène glycol, autres donneurs d'électrons, etc. (cf. brevets japonais n° 13.609/1972 et 13.772/1972).

On se référera ci-après aux inventions de ces procédés (1) à (7) comme aux inventions antérieures.

Lorsqu'on applique ces inventions antérieures à une polymérisation en émulsion ou une polymérisation en masse, on obtient divers avantages, notamment: le rendement de polymère par unité de poids de constituant catalytique est très élevé; la cristallinité de polymères d' α -oléfines comme le propylène est élevée; la forme particulière des

polymères est bonne; et, en particulier dans le cas des inventions des procédés (5) à (7), il est possible de régler la répartition des masses moléculaires dans une gamme plus étroite; etc..

5 Toutefois, lorsqu'on applique les inventions antérieures à une polymérisation en phase gazeuse, on doit faire face à divers inconvénients: le polymère résultant contient une proportion élevée de polymère amorphe et, à moins d'éliminer ce polymère amorphe, le polymère est
10 mou et inutilisable dans les domaines d'application nécessitant une rigidité élevée; lorsqu'on prépare une pellicule à partir du polymère, sa surface est collante; comme le monomère contenu dans le récipient de polymérisation est en phase gazeuse, la concentration en monomère
15 est relativement basse par comparaison avec les polymérisations en suspension ou en masse et il s'ensuit que la vitesse de polymérisation est si faible que le rendement en polymère par unité de poids de catalyseur est insuffisant; et, si le résidu catalytique n'est pas éliminé
20 du polymère, la qualité du polymère présente une dispersion considérable.

 D'autre part, toutefois, la polymérisation en phase gazeuse présente des avantages tels que ni la récupération du solvant (comme lorsqu'il s'agit de polymérisation
25 en suspension) ni la récupération du monomère liquéfié (comme lorsqu'il s'agit de polymérisation en masse) ne sont nécessaires, ce qui permet de réaliser une économie en matières premières et de simplifier le mode et les installations de production et de réduire les coûts de
30 production. Toutefois, ces avantages apparaissent pleinement lorsque la qualité du polymère n'est pas réduite, même si on n'élimine ni le polymère amorphe (polymère atactique) ni le résidu catalytique après la bonne fin de l'opération. Toutefois, il était habituellement nécessaire
35 de séparer le polymère amorphe des polymères obtenus en mettant en oeuvre les inventions antérieures en faisant appel à une polymérisation en phase gazeuse.

Il s'ensuit qu'il était impossible aux inventions antérieures de faire une bonne utilisation des avantages de la polymérisation en phase gazeuse.

5 La présente invention a pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir des polymères d' α -oléfines hautement cristallins, avec un rendement élevé, même en faisant appel à une polymérisation en phase gazeuse dans laquelle la concentration en monomère est relativement basse, sans parler des polymérisations en suspension ou
10 des polymérisations en masse et, de ce fait, un procédé capable de produire des polymères d' α -oléfines de haute qualité, d'une manière stabilisée, sans nécessiter aucun post-traitement après bonne fin de la polymérisation, à l'exception de la réaction permettant d'inactiver le
15 catalyseur utilisé dans ce but.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de polymères d' α -oléfines suivant lequel: on fait réagir un halogénure de métal trivalent avec un hydroxyde, oxyde ou carbonate de métaux divalents ou un
20 sel composite contenant les composés précités ou un hydrate de composés contenant des métaux divalents (ces derniers composés étant dits ci-après composés de métaux divalents), afin d'obtenir un produit solide (I); on fait réagir le produit solide (I) avec au moins un type
25 de donneurs d'électrons et au moins un type d'accepteurs d'électrons, au moins une fois et au plus 10 fois, et, à ce moment là, on utilise du tétrachlorure de titane au moins une fois à titre de l'un au moins desdits types d'accepteurs d'électrons, afin d'obtenir un produit so-
30 lide (II); on combine le produit solide (II) avec un trialkylaluminium et un produit de réaction d'un donneur d'électrons avec un accepteur d'électrons (ces trois substances à associer étant ci-après dites constituants catalytiques) et, au moment de cette combinaison, on
35 soumet une partie ou la totalité des constituants catalytiques à un traitement de polymérisation avec une α -oléfine au moins en présence d'une association dudit produit

solide (I) et dudit trialcoylaluminium, afin d'obtenir un catalyseur pré-activé; et on polymérise les α -oléfinés en présence de ce catalyseur.

Les composants constituant le catalyseur utilisé dans le procédé suivant la présente invention sont désignés comme suit:

- (A-1) Halogénure de métal trivalent
- (A-2) Composé de métal divalent (hydroxyde, oxyde ou carbonate de métaux divalents ou sel composite contenant les composés précités ou hydrate contenant un ou plusieurs métaux divalents).
- (ED) Donneur d'électrons
- (EA) Accepteur d'électrons
- (AlR₃) Trialcoylaluminium
- (α -o) α -oléfine
- (RP) Produit de réaction d'un donneur d'électrons avec un accepteur d'électrons.

La préparation du catalyseur utilisé suivant la présente invention est décrite ci-dessous.

On obtient le produit solide (I) en faisant réagir un halogénure de métal trivalent avec un composé de métal divalent.

Comme exemples de composés de métaux trivalents (A-1) utilisables, on citera le trichlorure d'aluminium (anhydre), le tribromure d'aluminium (anhydre), le chlorure ferrique (anhydre), etc.

Comme exemples de composés de métaux divalents (A-2) utilisables, on citera: des hydroxydes comme Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Zn(OH)₂; des oxydes comme MgO, CaO, ZnO, MnO; des oxydes composites contenant un ou plusieurs métaux divalents comme MgAl₂O₄, Mg₂SiO₄, Mg₆MnO₈; des carbonates comme MgCO₃, MnCO₃; des carbonates composites contenant des carbonates de métaux divalents comme MgCO₃.CaCO₃; des hydrates halogénés comme SnCl₂.2H₂O, MgCl₂.nH₂O (n = de 1 à 6), NiCl₂.6H₂O, MnCl₂.4H₂O, KMgCl₃.6H₂O; des hydrates de composés composites constitués par un halogénure et un hydroxyde de métaux divalents comme MgCl₂.nMg(OH)₂ (n =

de 1 à 3, $m =$ de 1 à 6); des hydrates d'oxydes composites comme $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; des hydrates de composés composites constitués par un carbonate et un hydroxyde de métaux divalents comme $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; des hydrates d'hydroxy carbonates contenant des métaux divalents comme $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, etc.. Parmi ces composés, les composés de métaux divalents contenant du magnésium sont particulièrement préférables.

Pour préparer le produit solide (I) on citera: (1) un procédé consistant à faire réagir un halogénure de métal trivalent (A-1) avec un composé de métal divalent (A-2) tout en les broyant ensemble dans un dispositif tel qu'un broyeur à boulets, un broyeur vibratoire, etc., en chauffant ou sans chauffer; (2) un procédé consistant à broyer ensemble et mélanger (A-1) et (A-2), puis à les faire réagir en chauffant, et autres procédés similaires.

En ce qui concerne le rapport quantitatif (A-1)/(A-2) de 0,05 à 10 moles du composé de métal divalent (A-2) par mole de l'halogénure de métal trivalent (A-1) suffisent. Lorsqu'on effectue la réaction en broyant, les conditions de réaction de broyage sont: une température comprise entre la température ambiante (20°C) et 500°C , et un temps de réaction de 5 à 100 heures lorsqu'il s'agit d'un broyeur à boulets et de 10 minutes à 50 heures lorsqu'il s'agit d'un broyeur vibratoire suffisent. En outre, lorsqu'on broie et chauffe ensuite, on broie (A-1) et (A-2) pendant de 5 à 100 heures lorsqu'il s'agit d'un broyeur à boulets et pendant de 10 minutes à 50 heures lorsqu'il s'agit d'un broyeur vibratoire, après quoi on chauffe à une température comprise entre la température ambiante (20°C) et 500°C , pendant un laps de temps de 10 minutes à 50 heures. Le matériau solide ainsi obtenu est désigné produit solide (I).

On fait ensuite réagir le produit solide (I) avec au moins une sorte de donneurs d'électrons (ED) et au moins une sorte d'accepteurs d'électrons (EA) (cette réaction étant dite ci-après réaction de formation du produit

solide (II).

Comme exemples de donneurs d'électrons (ED) utilisables suivant l'invention, on citera des composés organiques contenant au moins un atome d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, comme des alcools, des éthers, des esters, des aldéhydes, des acides organiques, des cétones, des nitriles, des amines, des amides, l'urée, des thiourées, des isocyanates, des composés azoïques, des phosphines, des phosphites, des phosphinites, des thioéthers, des thioalcools, des polysiloxanes, etc.. Parmi ces donneurs d'électrons, il est très préférable d'utiliser des esters. Comme exemples concrets de donneurs d'électrone utilisables suivant l'invention, on citera: des alcools comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol, l'octanol, le phénol, le crésol, le xylénol, l'éthylphénol, le naphtol; des éthers comme l'éther diéthylique, l'éther di-n-propylique, l'éther di-n-butylique, l'éther diisoamylique, l'éther di-n-pentylique, l'éther di-n-hexylique, l'éther di-iso-octylique, l'éther di-n-dodécylique, l'éther diphénylique, l'éther monométhylique de l'éthylène glycol, l'éther diméthylique du diéthylène glycol, le tétrahydrofuranne; des esters comme le méthacrylate de méthyle, l'acétate d'éthyle, le formiate de butyle, l'acétate d'amyne, le lactate de vinyle, l'acétate de vinyle, le benzoate d'éthyle, le benzoate de propyle, le benzoate de butyle, le benzoate d'octyle, le benzoate de 2-éthylhexyle, le toluylate de méthyle, le toluylate d'éthyle, le toluylate de 2-éthylhexyle, l'anisate de méthyle, l'anisate d'éthyle, l'anisate de propyle, le cinnamate d'éthyle, le naphtoate de méthyle, le naphtoate d'éthyle, le naphtoate de propyle, le naphtoate de butyle, le naphtoate de 2-éthylhexyle, le phénylacétate d'éthyle; des aldéhydes comme l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde; des acides gras comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lactique, l'acide oxalique, l'acide succinique,

l'acide acrylique, l'acide maléique; des acides aromati-
ques comme l'acide benzoïque; des cétones comme la méthyl
éthyl cétone, la méthyl isobutyl cétone, la benzophénone;
des nitriles comme l'acétonitrile; des amines comme la
5 méthylamine, la diéthylamine, la tributylamine, la tri-
éthanolamine, le β (N,N-diméthylamino)éthanol, la pyridine,
la quinoléine, l' α -picoline, la N,N,N',N'-tétraméthyl-
hexaéthylènediamine, l'aniline, la diméthylaniline; des
amides comme le formamide, le triamide de l'acide hexamé-
10 thyl phosphorique, le triamide de l'acide N,N,N',N',N"-
pentaméthyl-N'- β -diméthylaminoéthyl phosphorique, l'octa-
méthylpyrophosphoroamide; des urées comme la N,N,N',N'-
tétraméthylurée; des isocyanates comme le phénylisocyanate,
le toluylisocyanate; des composés azoïques comme l'azoben-
15 zène; des phosphines comme l'éthylphosphine, la triéthyl
phosphine, la tri-n-butylphosphine, la tri-n-octylphos-
phine, la triphénylphosphine, l'oxyde de triphénylphos-
phine, des phosphites comme le diméthylphosphite, le di-
n-octylphosphite, le triéthylphosphite, le tri-n-butyl
20 phosphite, le triphénylphosphite; des phosphinites comme
l'éthyldiéthylphosphinite, l'éthyldibutylphosphinite, le
phényldiphénylphosphinite; des thioéthers comme le thio-
éther diéthylique, le thioéther diphénylique, le thioéther
méthyl phénylique, le sulfure d'éthylène, le sulfure de
25 propylène; ainsi que des thioalcools comme l'éthyl thio-
alcool, le n-propyl thioalcool, le thiophénol.

Les polysiloxanes sont des polymères de siloxane li-
néaires ou cycliques répondant à la formule générale:



dans laquelle n représente un nombre de 3 à 10.000, et R_1
et R_2 représentent des substituants identiques ou diffé-
rents capables de se combiner avec Si et, surtout, ceux
35 constitués par une sorte de radical (c'est-à-dire : un
atome d'hydrogène; un reste hydrocarboné, notamment un
groupe alcoyle, un groupe aryle, etc.; un atome d'halogène,

un groupe alcoxy, un groupe aryloxy, un reste acide gras, etc..) ou ceux dans lesquels deux ou plus des radicaux ou groupes précités sont répartis et combinés en diverses proportions dans une molécule.

5 Les polysiloxanes couramment utilisés sont ceux dans lesquels chaque radical R de la formule précitée représente un groupe hydrocarboné résiduel et, comme exemples concrets, on citera: des polymères d'alcoylsiloxane, notamment des bas polymères comme l'octaméthyltrisiloxane, 10 l'octaéthylcyclotétrasiloxane, ainsi que des polymères comme le diméthylpolysiloxane, l'éthylpolycyclosiloxane, le méthyléthylpolysiloxane, etc..; des polymères d'arylsiloxane comme l'hexaphénylcyclotrisiloxane, le diphenylpolysiloxane; des polymères d'alcoylarylsiloxane comme le 15 diphényloctaméthyltétrasiloxane, le méthylphénylpolysiloxane, etc..

On citera également ceux dans lesquels R_1 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène et R_2 représente un groupe résiduel hydrocarboné (notamment alcoyle, aryle, 20 etc.) comme les polymères d'alcoylhydrogénosiloxane, les polymères d'haloalcoylsiloxane, les polymères d'haloarylsiloxane, etc.. On peut également utiliser des polysiloxanes dans lesquels chaque radical R représente un groupe alcoxy ou aryloxy ou un reste d'acide gras.

25 De façon appropriée, la viscosité des polysiloxanes utilisés est de 10 à 10.000 centistokes et, de préférence, de 10 à 2000 centistokes à 25°C.

Ces donneurs d'électrons (ED) peuvent également être utilisés en mélange.

30 En ce qui concerne les accepteurs d'électrons (EA), on citera des halogénures d'éléments des groupes III à VIII de la Table Périodique. Par exemple, (EA_1) : des chlorures d'aluminium répondant à la formule générale $R_n AlCl_{3-n}$ (dans laquelle $0 \leq n \leq 3$; R représente un groupe 35 hydrocarboné en C1 à C20, de préférence en C1 à C10) comme $AlCl_3$ (anhydre), $EtAlCl_2$, $n-PrAlCl_2$, $n-BuAlCl_2$, $i-BuAlCl_2$, $Et_{1,5}AlCl_{1,5}$ (sesquichlorure d'éthylaluminium), Et_2AlCl ,

$n\text{-Pr}_2\text{AlCl}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ (Et, Pr et Bu représentant respectivement les radicaux éthyle, propyle et butyle dans les formules précitées). On citera également (EA_2): des halogénures minéraux comme SiCl_4 , SnCl_2 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZrCl_4 , PCl_3 , PCl_5 , VCl_4 , SbCl_5 , SbCl_3 , MnCl_2 , FeCl_2 , NiCl_2 . On peut encore citer (EA_3): des composés organiques de magnésium également utilisables comme accepteurs d'électrons (EA) avec des halogénures (EA_1) ou (EA_2) dans la réaction avec le produit solide (I).

Les composés organiques de magnésium utilisés sont le plus habituellement des réactifs de Grignard et sont des composés obtenus par réaction d'un composé organique halogéné avec du magnésium métallique, et répondant à la formule générale $(\text{MgR}_2)_a \cdot (\text{R}'\text{MgX})_b$ dans laquelle R et R' représentent un groupe alcoyle en C1 à C20 ou un groupe phényle insubstitué ou substitué par un groupe alcoyle en C1 à C20; X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode, et a et b représentent un nombre de 0 à 1 et $a+b=1$. En d'autres termes, on utilise des réactifs de Grignard

R'MgX et/ou des dialcoylmagnésiums MgR_2 . Comme exemples concrets, on citera: des composés de magnésium halogénés comme CH_3MgCl , CH_3MgBr , CH_3MgI , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgI}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgCl}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgI}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{MgCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{MgI}$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{MgCl}$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{MgBr}$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{MgI}$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgCl}$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgI}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{MgCl}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{MgBr}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{MgI}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{MgCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{MgCl}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{MgBr}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{MgI}$; des dialcoylmagnésiums comme $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$; et les mélanges des composés précités. Parmi ces composés organiques de magnésium, les réactifs de Grignard au sens strict dans lesquels $b = 1$ et $a = 0$; R' est en C1 à C10 et X = Cl ou Br dans la formule générale précitée sont préférables.

Dans la réaction du donneur d'électrons (ED) et de l'accepteur d'électrons (EA) avec le produit solide (I), on peut utiliser un solvant. Lorsque, après la réaction,

on effectue un lavage, etc.. on peut également utiliser un solvant. Comme exemples de solvants utilisables, on citera: des hydrocarbures aliphatiques comme le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-octane, le i-octane, le n-nonane, le n-décane, etc.; des hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le cumène, etc.; ainsi que des hydrocarbures halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le dichloroéthane, le trichloroéthane, le tétrachloréthylène, le tétrabromure de carbone, le chlorobenzène, l'orthodichlorobenzène, etc.. On désignera simplement ces composés ci-après comme "solvants".

On décrira maintenant le mode de réaction du donneur d'électrons (ED) et de l'accepteur d'électrons (EA) avec le produit solide (I).

La réaction peut être effectuée en suspension, en présence ou en l'absence d'un solvant (cette réaction sera dite ci-après "réaction en suspension"), ou bien en broyant à l'aide d'un dispositif de broyage comme un broyeur vibratoire, un broyeur à boulets, etc.. (cette réaction sera dite ci-après "réaction avec broyage"), ou encore en associant une réaction en suspension avec une réaction avec broyage (la réaction à laquelle on se réfère dans la description qui va suivre comprend à la fois une réaction en suspension et une réaction avec broyage).

Suivant la présente invention, $TiCl_4$ est nécessairement utilisé comme (EA). On n'utilise d'(EA) autre(s) que $TiCl_4$ que lorsqu'on utilise plusieurs (EA). Lorsqu'on utilise plusieurs sortes de (EA), on peut les utiliser en mélange et, lorsque la réaction avec (EA) est effectuée deux fois ou plus, on peut utiliser les divers (EA) en mélange ou séparément. Lorsqu'on n'effectue la réaction qu'une fois, ou deux fois ou plus, $TiCl_4$ est utilisé au moins une fois. Dans ces cas, il est préférable d'utiliser $TiCl_4$ seul comme (EA), mais on peut utiliser un mélange de $TiCl_4$ et d'autres accepteurs d'électrons en utilisant $TiCl_4$ en une proportion pondérale de 20% ou plus. Lorsqu'on se

réfère à $TiCl_4$ comme (EA) dans la description qui va suivre de la réaction utilisant (EA), on veut désigner aussi bien $TiCl_4$ seul que le mélange précité.

Chaque étape de la réaction de préparation du produit solide (II) peut être effectuée en suspension ou par broyage, comme précédemment indiqué. En outre, tant que la réaction de (EA) contient au moins une fois du $TiCl_4$, on peut effectuer la réaction de préparation du produit solide (II) un nombre de fois facultatif (mais dix fois au plus en ce qui concerne aussi bien (ED) que (EA)), les réactifs utilisés dans une réaction étant associés de façon facultative et les réactifs étant utilisés dans un ordre facultatif. Suivant le mode de réalisation très préférable, on fait réagir $TiCl_4$ au moins une fois, de préférence deux ou trois fois, et suivant le mode opératoire en suspension, au stade final de la réaction de préparation du produit solide (II) (cette réaction étant dite ci-après réaction du stade final), et, au moins avant cette réaction du stade final, on soumet simultanément à une réaction par broyage l'autre (ED) et (EA) (y compris le cas où il s'agit de $TiCl_4$) ainsi que le produit solide (I) c'est-à-dire tous les réactifs (excepté le $TiCl_4$ du stade final), bien que la réaction de (ED) et (EA) avec le produit solide (I) avant le mélange précité de tous les réactifs puisse avoir été effectuée autant de fois de suite que nécessaire et dans n'importe quel ordre (cette réaction étant dite ci-après réaction du premier stade). En ce qui concerne les réactifs respectifs utilisés dans la réaction du premier stade, ils peuvent être en partie ou en totalité convertis à l'avance en un produit de réaction du produit solide (I) avec (EA) (y compris le cas où il s'agit de $TiCl_4$) ou en un produit de réaction de (ED) avec (EA) par réaction avec broyage ou réaction en suspension, et on peut utiliser ces produits de réaction. Dans la réaction du stade final, il peut y avoir présence simultanée de (ED) ou (EA) (autre que $TiCl_4$) avec le $TiCl_4$.

Suivant un autre mode de réalisation, on peut préparer le produit solide (II) en soumettant la totalité des réactifs, y compris TiCl_4 , à une réaction avec broyage ou une réaction en suspension.

5 Bien que TiCl_4 soit utilisé comme (EA) au moins une fois dans la réaction de préparation du produit solide (II), comme précédemment indiqué, même lorsque TiCl_4 seul est utilisé comme (EA), c'est-à-dire qu'on n'utilise pas d'autre (EA), on réalise les avantages de la présente
10 invention. Toutefois, il est plus efficace et préférable d'utiliser simultanément TiCl_4 et d'autre(s) (EA).

Lorsqu'on fait réagir comme (EA) avec le produit solide (I) non pas TiCl_4 mais un composé organique de magnésium, il est préférable de l'utiliser non pas seul mais
15 en même temps que d'autres accepteurs d'électrons, en une proportion pondérale d'au moins 10%. La réaction de ces composés organiques de magnésium et autres accepteurs d'électrons avec le produit solide (I) peut être effectuée séparément ou simultanément.

20 Les quantités de (ED) et (EA) à faire réagir avec le produit solide (I), sont, chaque fois, tant pour (ED) que (EA), habituellement de 5 à 50 g pour 100 g de produit solide (I).

Toutefois, lorsqu'on effectue la réaction en suspension, il est préférable d'ajuster la concentration de la
25 suspension à une valeur de 5 à 50% en poids. Pour ce faire on peut augmenter la quantité de réactif liquide et, en outre, on peut utiliser un solvant à la place d'une partie ou de la totalité de l'incrément. Dans la réaction de
30 TiCl_4 qui est de préférence effectuée au moins une fois suivant le mode en suspension au stade final, comme précédemment indiqué, sa proportion est particulièrement élevée, c'est-à-dire qu'il est préférable de l'utiliser en une quantité de 100 à 5000 g pour 100 g du produit solide
35 (I) et que la concentration de la suspension soit de 2 à 50% en poids. On peut simultanément utiliser un solvant pour ajuster la concentration de la suspension.

En ce qui concerne les conditions pour les stades réactionnels respectifs de la réaction de préparation du produit solide (II): la température de réaction est comprise entre 0 et 500°C, de préférence entre 20 et 200°C, et le temps de réaction est compris dans des limites appropriées dépendant de la nature de la réaction, c'est-à-dire qu'il est d'une minute à dix heures lorsqu'il s'agit d'une réaction en suspension, et de 5 à 200 heures lorsqu'il s'agit d'une réaction avec broyage à l'aide d'un broyeur à boulets et de 10 minutes à 50 heures lorsqu'il s'agit d'une réaction à l'aide d'un broyeur vibratoire. Les conditions de réaction, lorsqu'on fait réagir à l'avance un donneur d'électrons avec un accepteur d'électrons, sont les mêmes que celles indiquées ci-après pour le produit de réaction (RP).

Une fois la réaction de préparation du produit solide (II) terminée, on sépare le produit solide (II) du liquide réactionnel en éliminant les (ED) et (EA) n'ayant pas réagi, soit par distillation sous pression réduite ou à la pression atmosphérique, soit par filtration ou décantation ou lavage à l'aide d'un solvant puis séchage, après quoi on l'utilise pour la réaction suivante. On peut également utiliser la suspension résultante contenant le solvant, telle quelle, sans la sécher, dans la réaction suivante.

On combine ensuite le produit solide (II) avec (AlR_3) un trialkylaluminium et (RP) un produit de réaction d'un donneur d'électrons avec un accepteur d'électrons, afin d'obtenir un constituant catalytique et on soumet une partie ou la totalité de ce constituant catalytique à un traitement de polymérisation avec une α -oléfine, au moins en la présence simultanée du produit solide (II) et de (AlR_3), afin d'obtenir un catalyseur pré-activé qu'on utilise ensuite comme catalyseur pour la polymérisation d' α -oléfines. Par "traitement de polymérisation" on veut dire qu'on met une petite quantité d'une α -oléfine en contact avec le constituant catalytique dans des conditions

de polymérisation, afin de polymériser l' α -oléfine. Le résultat de ce traitement de polymérisation est que le constituant catalytique est enrobé par le polymère d' α -oléfine.

Comme exemples de trialkoylaluminiums utilisables
5 suivant la présente invention, on citera: le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tri-n-propylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le tri-i-butylaluminium, le tri-n-hexylaluminium, le tri-i-hexylaluminium, le tri-2-méthylpentylaluminium,, le tri-n-octylaluminium, le tri-n-décyl
10 aluminium, etc.

Le produit de réaction (RP) d'un donneur d'électrons avec un accepteur d'électrons, à mélanger avec le produit solide (I), est préparé comme suit, étant bien entendu
15 que le donneur d'électrons et l'accepteur d'électrons peuvent être n'importe lesquels de ceux décrits plus haut: on fait réagir 100 g de (ED) avec de 10 à 500 g de (EA) en utilisant de 0 à 500 ml de solvant, à une température de -5°C à 200°C pendant un laps de temps d'une minute à 5
20 heures. Une fois la réaction terminée, on peut utiliser le liquide réactionnel tel quel dans la réaction suivante, ou éliminer une partie ou la totalité du (ED) et du (EA) n'ayant pas réagi et du solvant, par filtration, décantation, séchage sous vide, etc.. afin de recueillir le produit de réaction résultant sous la forme d'une substance
25 solide ou huileuse qu'on utilise pour la réaction suivante.

Comme exemples d' α -oléfines utilisables pour la pré-activation, on citera: des monooléfines à chaîne linéaire comme l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le décène-1, etc.; des monooléfi-
30 nes à chaîne ramifiée comme le 4-méthyl-pentène-1, le 2-méthyl-pentène-1, le 3-méthyl-butène-1, etc., ainsi que le styrène, etc.. Ces α -oléfines peuvent être identiques à - ou différentes de - celles à polymériser avec le catalyseur pré-activé.

35 Le traitement de polymérisation peut être effectué dans n'importe quel solvant hydrocarboné comme le propane, le butane, le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-

octane, le benzène, le toluène, etc., dans une α -oléfine liquéfiée comme le propylène liquéfié, le butène-1 liquéfié, etc.. et de l'éthylène ou du propylène gazeux, ainsi que de l'hydrogène peuvent être simultanément présents au moment du traitement.

Les quantités des substances utilisées pour la préparation du catalyseur à pré-activer sont les suivantes:

de 0,5 à 500 g, de préférence de 1 à 50 g de tri-
coylaluminium (AlR_3); de 1 à 20 g de produit de réaction
(RP); moins de 5000 g, de préférence de 0,1 à 1000 g
d' α -oléfine ($\alpha-O$), de 0 à 10 litres d'hydrogène et de 0 à
80 litres de solvant, toutes ces proportions étant expri-
mées pour 1 g du produit solide (II). Lors de la pré-
activation comportant le traitement de polymérisation,
l'addition des constituants catalytiques, l' α -oléfine, etc.
ainsi que la réaction sont effectuées à une température de
0 à 100°C, de préférence de 10 à 70°C. Lors du traitement
de polymérisation, on fait réagir une α -oléfine à raison
de 0,1 à 500 g par g du produit solide (II). Le temps du
traitement de polymérisation est, de façon appropriée,
d'une minute à cinq heures. Le traitement de polymérisa-
tion peut également être effectué en présence de particu-
les de polymère d' α -oléfine utilisées à raison de 0 à
5000 g par g du produit solide (II). Lors de l'addition et
du mélange des divers constituants catalytiques au moment
de la pré-activation, ou lors du traitement de polymérisa-
tion, on opère sous agitation, si nécessaire.

Si la totalité des constituants catalytiques est pré-
sente dans le traitement de polymérisation final, la pré-
paration du catalyseur pré-activé est terminée à la fin
de ce traitement, tandis que si un constituant catalyti-
que manque lors du traitement de polymérisation final, la
préparation du catalyseur pré-activé est terminée lors de
l'addition de ce constituant catalytique.

On peut effectuer la pré-activation suivant plusieurs
modes opératoires, comme suit:

(1) on peut ajouter le tri-coylaluminium (AlR_3), le pro-

- duit solide (II) et le produit de réaction (RP) dans n'importe quel ordre, puis faire réagir avec l' α -oléfine ($\alpha-O_1$);
- (2) on peut mélanger (AlR_3) avec le produit solide (II), puis les faire réagir avec ($\alpha-O_1$) et ensuite ajouter (RP);
- 5 (3) on peut ajouter (AlR_3), (RP) et le produit solide (II) dans n'importe quel ordre, les faire réagir avec ($\alpha-O_1$) et ensuite ajouter ($\alpha-O_2$);
- (4) on peut opérer suivant (1), (2) ou (3), puis ajouter ($\alpha-O_2$) et ensuite faire réagir;
- 10 (5) on peut opérer suivant (1), (2), (3) ou (4) en présence d'un polymère d' α -oléfine préparé à l'avance; et
- (6) on peut utiliser de l'hydrogène en même temps que ($\alpha-O_1$) et/ou ($\alpha-O_2$) dans les modes opératoires (1), (2), (3), (4) ou (5) précités.

- 15 Les (RP_1) et (RP_2), et ($\alpha-O_1$) et ($\alpha-O_2$) peuvent respectivement être identiques ou différents. Lorsqu'on fait réagir ($\alpha-O$), (RP), etc., deux fois ou plus, les quantités précitées sont utilisées en plusieurs portions. Dans les modes opératoires précités, (ED) peut être ajouté à tout
- 20 moment souhaité. Dans ces modes opératoires, lorsque le produit solide (II) est présent en même temps que (AlR_3) et ($\alpha-O$), on effectue le traitement de polymérisation.

- Après pré-activation suivie d'élimination de l' α -oléfine n'ayant pas réagi et du solvant, on peut sécher le
- 25 catalyseur pré-activé résultant afin d'obtenir une poudre ou le mettre en suspension dans un solvant, en une proportion non supérieure à 80 litre par g du produit solide (II).

- Le catalyseur pré-activé ainsi préparé est utilisé
- 30 pour la préparation de polymères d' α -oléfines.

- On peut utiliser ce catalyseur soit pour une polymérisation en suspension effectuée dans un solvant hydrocarboné comme le n-hexane, le n-heptane, etc., ou pour une polymérisation en masse effectuée dans une α -oléfine liquéfiée comme le propylène liquéfié, le butène liquéfié,
- 35 etc.. Toutefois, du fait de la grande activité du catalyseur, on obtient un résultat particulièrement remarquable,

lorsqu'il s'agit d'une polymérisation en phase gazeuse, lorsqu'on polymérise une α -oléfine comme le propylène en phase gazeuse. On obtient également des résultats très remarquables lorsqu'on fait appel à une variante de polymérisation en phase gazeuse consistant à effectuer tout d'abord une polymérisation en suspension ou en masse suivie d'une polymérisation en phase gazeuse.

Suivant la présente invention, on peut effectuer la polymérisation en phase gazeuse en fluidisant de n'importe quelle manière, par exemple à l'aide d'un lit fluidisé, en fluidisant à l'aide des palettes d'un agitateur, et en agitant à l'aide de palettes verticales ou horizontales. On peut également effectuer la polymérisation en continu ou en discontinu.

La variante de polymérisation en phase gazeuse précitée, suivant laquelle on effectue une polymérisation en phase gazeuse après une polymérisation en suspension ou en masse, peut être effectuée en discontinu ou en continu. Par exemple: (1) on peut effectuer une polymérisation en suspension ou en masse, puis éliminer le solvant ou l' α -oléfine liquéfiée et, ensuite, effectuer une polymérisation en phase gazeuse; (2) on peut effectuer une polymérisation en suspension ou en masse et poursuivre la polymérisation de l' α -oléfine sans éliminer le solvant ou l' α -oléfine, opération pendant laquelle les particules de polymère croissent avec occlusion du solvant ou de l' α -oléfine dans celles-ci, ce qui fait disparaître la partie liquide du mélange réactionnel et la polymérisation en suspension ou en masse passe, sans faire appel à une opération particulière, à une polymérisation en phase gazeuse dans laquelle une α -oléfine est introduite sous la forme d'un gaz. La polymérisation en plusieurs étapes, constituée par une association de polymérisation en suspension ou en masse et de polymérisation en phase gazeuse, donne des résultats intéressants, en particulier lorsqu'on effectue la polymérisation en continu. On peut, par exemple, en une première étape, effectuer une polymérisation

en suspension ou en masse. On poursuit la polymérisation jusqu'à obtention de particules de polymère contenant 30% ou moins de solvant ou d' α -oléfine liquéfiée, on élimine le solvant ou l' α -oléfine liquéfiée, puis, en une seconde
5 étape, on effectue une polymérisation en phase gazeuse d' α -oléfine en fluidisant les particules de polymère. Dans la polymérisation en phase gazeuse de la seconde étape, on utilise le catalyseur de la première étape tel qu'il se trouve, mais l'addition de catalyseur frais dans
10 la seconde étape n'affecte pas l'efficacité de la présente invention. Dans ce cas, en ce qui concerne la proportion de polymérisation en suspension ou en masse à polymérisation en phase gazeuse, il est préférable d'effectuer les polymérisations en un rapport pondéral de 1/0,1 à
15 1/100 environ.

Lorsqu'on applique la présente invention à une polymérisation en suspension ou en masse, il est possible d'éliminer le solvant ou le monomère liquéfié après la fin de la polymérisation, non pas par filtration ou décanta-
20 tion, mais par distillation. La raison en est que même s'il reste du polymère amorphe, tel quel, dans le produit polymère résultant, les propriétés physiques conservées sont suffisantes car la quantité de polymère amorphe est faible et le polymère produit a une rigidité élevée.

En ce qui concerne les conditions de polymérisation: on peut effectuer les polymérisations en suspension, en masse ou en phase gazeuse à une température de polymérisation comprise entre la température ambiante (20°) et 200°C, à une pression de polymérisation allant de la pression atmosphérique à 50 bars au
25 manomètre, et pendant un temps de polymérisation de 5 minutes à 10 heures. En outre, lors de la polymérisation, on peut opérer de façon classique, par exemple en ajoutant une quantité appropriée d'hydrogène.

Comme exemples d' α -oléfines utilisables dans le procédé suivant la présente invention, on citera: des mono-
35 oléfines à chaîne linéaire comme l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, l'octène-1, etc.; des monooléfi-

nes à chaîne ramifiée comme le 4-méthyl-pentène-1, le 2-méthyl-pentène-1, le 3-méthyl-butène-1, etc.; des dioléfin-
es comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, etc.;
le styrène, etc. Ces oléfines peuvent être homopolymérisées ou copolymérisées en association les unes avec les
5 autres, par exemple sous forme d'association propylène-éthylène, butène-éthylène, et propylène-butène-1. Dans ce cas, elles peuvent être polymérisées sous la forme de mélanges de monomères ou en plusieurs étapes, des α -oléfin-
10 nes différentes pouvant être utilisées lors de la polymérisation en émulsion ou en masse du premier stade et lors de la polymérisation en phase gazeuse du second stade.

Le premier avantage de la présente invention est qu'on obtient des polymères hautement cristallins. Par
15 exemple, dans le cas du polypropylène, même lorsque le polypropylène atactique n'est pas éliminé, le polypropylène résultant présente une valeur de 0,90 à 0,935 en termes de rapport d'absorbance des absorptions à 995 cm^{-1} et 974 cm^{-1} comme mesuré par absorption infrarouge. Ce rapport est désigné IR- τ et est expliqué plus loin, à propos
20 du mode de mesure.

Le deuxième avantage de la présente invention est que les polymères d' α -oléfinés résultants ont une rigidité élevée. Par exemple, ils ont un module en flexion (suivant
25 JIS K-7203) de $1,1$ à $1,3 \times 10^9$ Pa ; il s'ensuit qu'ils ont de larges domaines d'application.

Le troisième avantage de la présente invention est que le pourcentage de polymère amorphe (polypropylène amorphe dans le cas du polypropylène) formé est réduit.
30 Par exemple, dans le cas du polypropylène, la proportion de polypropylène atactique soluble dans l'hexane (20°C) est réduite à une valeur de 2 à 4%. Du fait de cette réduction et de la haute rigidité précitée (deuxième avantage de l'invention), même lorsqu'on laisse le polymère
35 amorphe dans le polymère produit, les propriétés physiques du polymère sont suffisantes en pratique et, qu'il s'agisse de polymérisation en suspension, de polymérisation en masse,

de polymérisation en phase gazeuse, ou de polymérisation en suspension ou en masse suivie de polymérisation en phase gazeuse il est inutile d'éliminer le polymère amorphe après la bonne fin de la polymérisation, ce qui fournit des avantages de réduction en perte de polymère et de simplification des étapes opératoires, des installations de production, etc..

Dans la présente invention, outre les avantages précités, l'avantage de l'invention antérieure (6) précitée est conservé ou même accru, c'est-à-dire que: le catalyseur est très stable, le rendement en polymère est élevé, le métal de transition est utilisé efficacement, la répartition des masses moléculaires peut être ajustée de façon à obtenir une répartition étroite, le polymère a une bonne forme, etc.. L'avantage sera décrit ci-dessous de façon plus détaillée.

C'est-à-dire que le quatrième avantage du procédé suivant l'invention est que le catalyseur est très stable. Par exemple, même lorsque le catalyseur pré-activé est abandonné dans un réservoir de catalyseur pendant environ une semaine avant d'être utilisé pour une polymérisation, on ne remarque pas de dommages tels que réduction notable de l'activité de polymérisation, réduction notable de cristallinité, qualité inférieure de la forme pulvérulente, etc..

Le cinquième avantage du procédé suivant l'invention est que le catalyseur présente une activité extrêmement élevée et fournit un rendement élevé en polymères d' α -oléfines. C'est-à-dire que le rendement en polymère par g du produit solide (II) est de 5000 à 20.000 g dans le cas d'une polymérisation en suspension ou en masse, et est de 5.000 à 15.000 g (de polymère) même dans le cas d'une polymérisation en phase gazeuse dans laquelle la concentration en monomère est relativement faible. C'est ainsi que, même dans le cas d'une polymérisation en phase gazeuse, sans parler d'une polymérisation en suspension ou en masse, il est possible de réduire la quantité de cataly-

seur; c'est ainsi que même lorsqu'on abrège l'inactivation du catalyseur ou la purification du polymère après bonne fin de la polymérisation, le polymère n'est pas coloré et il n'apparaît pas non plus de dommages tels que dégradation des propriétés physiques du polymère, rouille du moule lors du moulage du polymère, etc.; en outre il est possible d'abréger le processus de purification du polymère.

Le sixième avantage du procédé suivant l'invention est que le métal de transition est très efficacement utilisé. Par exemple, dans le cas de polymérisation du propylène, le rendement en polymère est de 1×10^4 à $2,0 \times 10^6$ g de polymère / g de métal de transition.

Le septième avantage du procédé suivant l'invention est que la répartition des masses moléculaires peut être ajustée de façon à obtenir une répartition étroite. Par exemple, on peut ajuster la répartition des masses moléculaires $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ entre 3,5 et 7,0.

Le huitième avantage du procédé suivant l'invention est que les particules de polymère obtenues ont une bonne forme, et ont également une densité apparente (DA) de 0,35 à 0,45.

Le neuvième avantage du procédé suivant l'invention est que, même dans le cas d'une polymérisation en phase gazeuse, on obtient un rendement suffisamment élevé; l'élimination du polymère amorphe et l'élimination du résidu catalytique dans le polymère produit sont inutiles; on n'observe pas de cohésion des particules de polymère au cours de la polymérisation ce qui permet une sortie régulière du polymère hors du récipient de polymérisation et son transport, et permet d'effectuer une opération continue et stable pendant longtemps, ce qui permet à la polymérisation en phase gazeuse de présenter ses caractéristiques intrinsèques. C'est-à-dire les caractéristiques intrinsèques de la polymérisation en phase gazeuse qui font qu'on peut réduire au minimum la récupération et la réutilisation du solvant et du monomère, réduisant par là

les coûts de récupération et de réutilisation et, de ce fait, le coût de production du polymère, fournissent tous leurs avantages. En outre, comme le rendement en polymère lors de l'étape de polymérisation en phase gazeuse est accru, on peut efficacement faire appel à une variante de polymérisation en phase gazeuse consistant à effectuer une polymérisation en suspension ou en masse suivie de polymérisation en phase gazeuse. Par conséquent, comme la polymérisation en phase gazeuse est effectuée au stade final, il est possible d'élever la concentration en polymère jusqu'à 70% ou plus lors de la polymérisation en suspension ou en masse du premier stade suivie d'une polymérisation en phase gazeuse; il s'ensuit que, lors de la polymérisation en phase gazeuse du stade final, il est possible d'efficacement vaporiser le monomère n'ayant pas réagi qui est occlus dans les particules de polymère, dans la phase gazeuse, grâce à la chaleur de la réaction de polymérisation. En particulier, lorsqu'il s'agit d'une polymérisation en masse suivie de polymérisation en phase gazeuse, on obtient une efficacité notable en ce qui concerne l'utilisation efficace de la chaleur de la réaction de polymérisation.

On donnera ci-dessous les définitions et les modes de mesure des propriétés physiques auxquelles on se réfère dans les exemples ci-après.

(i) Indice atactique

On extrait 10 g d'un polymère à l'aide de 200 ml de n-hexane à 20°C en agitant pendant 48 heures, puis on sépare par filtration en un polymère soluble dans le n-hexane (par exemple polypropylène atactique) et un polymère insoluble dans le n-hexane (par exemple polypropylène isotactique), puis on sèche. L'indice atactique est donné par l'équation suivante:

$$\text{Indice atactique (\%)} = \frac{\text{Quantité de polymère atactique (g)}}{\text{Quantité de polymère isotactique (g)} + \text{quantité de polymère atactique (g)}} \times 100$$

(ii) Répartition des masses moléculaires

On dissout un polymère dans du o-dichlorobenzène

comme solvant, de façon à obtenir une concentration de 0,1 à 0,5%. On étudie la répartition des masses moléculaires ($\bar{M}_p/\bar{M}_n$) en utilisant "GPC 200 Type" fourni par la Société Waters Co., à 140°C et à un débit de 1 ml/min.

- 5 ($\bar{M}_p$ = masse moléculaire moyenne en poids; $\bar{M}_n$ = masse moléculaire moyenne en nombre).

(iii) IR- τ

- On mesure le IR- τ d'un polymère recuit à 135°C pendant 120 minutes conformément au mode opératoire de Luongo
10 (cf. J.P. Luongo, J. Appl. Polymer Sci., 3, 302 (1960)).

(iv) Module en flexion

On effectue la mesure conformément aux normes JIS K-7203.

(v) (DA)

- 15 La densité apparente du polymère est exprimée en nombre de g par cm³ de volume apparent.

(vi) DEF

Le débit à l'état fondu est mesuré suivant les normes ASTM D-1238 (I).

- 20 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

Exemple 1

(1) Préparation du produit solide (I)

- On fait réagir 133 g de trichlorure d'aluminium anhydre avec 40 g d'oxyde de magnésium en broyant à l'aide
25 d'un broyeur vibratoire à 150°C pendant 3 heures, puis on refroidit et retire le produit du broyeur, obtenant ainsi un produit solide (I).

- On introduit 100 g de ce produit solide (I) et un produit de réaction obtenu en faisant réagir 30 g de benzoate d'éthyle avec 15 g de tétrachlorure de silicium à 20°C pendant 30 minutes, dans un broyeur à boulets ayant un diamètre interne de 200 mm et une capacité de 4,7 litres et contenant 100 billes de 15 mm de diamètre, et on fait réagir
30 avec broyage à température ambiante (20°C) pendant 48 heures. On met le produit solide ainsi obtenu (100 g) en suspension dans 900 g de tétrachlorure de titane, puis on

fait réagir à 80°C pendant 2 heures, puis on sépare, par filtration, 700 g de tétrachlorure de titane contenant les matières solubles.

On ajoute ensuite 800 g de tétrachlorure de titane et on met en suspension. Après que cette suspension a été maintenue à 80°C pendant 30 minutes, on sépare par filtration le tétrachlorure de titane contenant les matières solubles, puis on lave et filtre 4 fois, chaque fois à l'aide de 1000 ml de n-hexane, et on sèche, obtenant ainsi un produit solide (II). La teneur en Ti par g de ce produit solide (II) est de 12 mg.

(2) Préparation du catalyseur pré-activé

(2-1) Préparation du produit de réaction (RP)

Dans un ballon tricol de 500 ml, on introduit 300 ml de n-hexane, 30 g de p-toluylate de méthyle et 26 g de trichlorure d'aluminium anhydre et on chauffe à 70°C pendant une heure, puis on refroidit à 20°C, on filtre, on lave et sèche dans une enceinte sèche purgée à l'azote, obtenant ainsi 55 g d'un produit solide (RP).

(2-2) Préparation du catalyseur pré-activé

On purge à l'azote gazeux un réacteur tubulaire de 30 litres en acier inoxydable muni de palettes inclinées, puis on introduit 800 ml de n-hexane, 4,56 g de triéthyl aluminium et 0,288 g du produit solide (II). On introduit du propylène à température ambiante (20°C) sous une pression partielle de 1 bar au manomètre pendant 10 minutes (la quantité de propylène polymérisée est de 0,9 g/g de produit solide (II)), puis on ajoute 1,76 g du produit solide (II) précité, afin de préparer un catalyseur pré-activé.

(3) Polymérisation du propylène

On laisse le catalyseur précité reposer tel que pendant 6 heures. On introduit 4.800 ml d'hydrogène dans le réacteur tubulaire et on procède à une polymérisation en phase gazeuse en utilisant le catalyseur, sous une pression partielle de propylène de 25 bars au manomètre à 70°C pendant 2,5 heures. Lorsque la polymérisation est terminée,

on introduit 80 g de méthanol afin d'effectuer la réaction d'inactivation à 70°C pendant 10 minutes, puis on refroidit à température ambiante (20°C) et on sèche le contenu tel que, obtenant ainsi 4,176 kg d'un polymère sous la

5 forme d'une poudre blanche. Le rendement en polymère (polymère total) par g de produit solide (II) est de 14.500 g. Ce polymère a un indice atactique de 2,0, une valeur de $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ de 4,1, un IR- τ de 0,93, un module en flexion de $1,30 \times 10^4$ kg/cm², une DA de 0,48 et un DEF de 4,3.

10 Exemple comparatif 1

On procède à la préparation et au repos du catalyseur ainsi qu'à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1; mais en n'utilisant pas le produit de réaction (RP) dans la préparation du catalyseur pré-activé (qu'on

15 appellera simplement préparation du catalyseur).

Exemples comparatifs 2 et 3

On procède à la préparation et au repos du catalyseur ainsi qu'à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, mais en utilisant, à la place du produit de

20 réaction (RP) du p-toluylate de méthyle (0,928 g dans l'exemple comparatif 2 et 1,76 g dans l'exemple comparatif 3), lors de la préparation du catalyseur.

Exemples comparatifs 4 et 5

On procède à la préparation et au repos du catalyseur ainsi qu'à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, mais en utilisant du trichlorure d'aluminium

25 (0,832 g à l'exemple comparatif 4 et 1,76 g à l'exemple comparatif 5) au lieu du produit de réaction (RP), lors de la préparation du catalyseur.

30 Exemple comparatif 6

On procède à la préparation et au repos du catalyseur ainsi qu'à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, mais, après mélange du produit solide (II) avec du triéthylaluminium, en ajoutant le produit de réaction (RP) sans introduire de propylène, dans la préparati-

35 on du catalyseur. Les résultats de l'exemple 1 et des exemples comparatifs 1 à 6 sont rapportés au tableau 1.

TABLEAU 1

5	Exem- ple et Ex. com- para- tifs	Teneur en Ti dans le pro- duit solide (II) (mg/g)	Rendement en poly- mère (g)		IR- α	Module en flexion (10 ⁹ Pa)	Indice atac- tique	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$	DA	DEF
			par g de pro- duit solide (II)	par g de Ti (x10 ⁵)						
10	Ex.1	12,0	14.500	12,0	0,93	1,30	2,0	4,1	0,48	4,3
15	<u>Ex.</u> <u>comp.</u>									
	1	12,0	2.200	1,8	0,74	0,71	24,0	13,0	0,15	4,1
	2	12,0	7.500	6,3	0,86	0,89	3,0	5,1	0,45	4,2
	3	12,0	2.100	1,8	0,89	0,91	3,0	5,0	0,44	4,3
	4	12,0	2.300	1,9	0,80	0,85	18,0	9,4	0,25	4,3
	5	12,0	1.400	1,2	0,80	0,85	14,0	9,2	0,20	4,2
	6	12,0	3.800	3,2	0,85	0,89	5,4	6,0	0,41	4,2

Exemple 2

- 20 Dans le même réacteur tubulaire qu'à l'exemple 1, on introduit 320 ml de n-hexane, 6,4 g de triisobutylaluminium, 0,24 g du produit de réaction (RP) de l'exemple 1 et 0,336 du produit solide (II) obtenu à l'exemple 1, et on introduit du propylène sous une pression partielle de
- 25 propylène de 2 bars au manomètre à 40°C pendant 5 minutes afin de polymériser 4,3 g de propylène par g du produit solide (II). Puis on ajoute 1,328 g du même produit de réaction (RP) afin d'obtenir un catalyseur pré-activé qu'on laisse reposer pendant 10 heures puis utilise pour
- 30 une polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1(3).

Exemple 3

- On utilise 960 ml de n-pentane, 160 g de polypropylène pulvérulent préalablement obtenu par polymérisation en
- 35 suspension, 6,08 g de tri-n-butylaluminium, 0,288 g de p-anisate d'éthyle et 0,512 g du produit solide (II) obtenu à l'exemple 1, et on introduit du propylène sous une pression manométrique de 4 bars à 15°C pendant 30 minutes

afin de polymériser 12 g de propylène par g du produit solide (II). Après avoir purgé le propylène n'ayant pas réagi, on introduit 1,44 g du produit de réaction (RP) de l'exemple 1, puis on élimine le solvant sous pression réduite, obtenant ainsi un catalyseur pré-activé sous forme pulvérulente, après quoi on laisse reposer le catalyseur et on polymérise du propylène comme décrit à l'exemple 1(3).

Exemple 4

On mélange 1.920 ml de n-pentane, 4,48 g de triéthylaluminium, 1,888 g du produit de réaction (RP) de l'exemple 1 et 0,384 g du produit solide (II) de l'exemple 1, puis on introduit du propylène sous une pression manométrique de 5 bars à 50°C pendant 10 minutes, afin de faire réagir 120 g de propylène par g du produit solide (II). On élimine ensuite le propylène n'ayant pas réagi et le solvant sous pression réduite, obtenant ainsi un catalyseur pré-activé sous forme pulvérulente, après quoi on laisse reposer le catalyseur et on polymérise du propylène comme décrit à l'exemple 1(3).

Exemple 5

On mélange 800 ml de n-hexane, 6,4 g de tri-n-octylaluminium et 0,384 g du produit solide (II) de l'exemple 1. On introduit ensuite 240 ml d'hydrogène et on fait réagir du propylène sous une pression manométrique de 0,5 bars à 20°C pendant 60 minutes (la quantité de propylène à faire réagir étant de 2,4 g par g du produit solide (II)). On ajoute ensuite 1,632 g du produit de réaction (RP) de l'exemple 1, obtenant ainsi un catalyseur pré-activé qu'on laisse reposer, puis on polymérise du propylène comme décrit à l'exemple 1(3).

Exemple 6

A 320 ml de n-hexane on ajoute 0,5 g du produit de réaction (RP) de l'exemple 1, 2,0 g de triéthylaluminium et 0,300 g du produit solide (II) obtenu à l'exemple 1, et on introduit du propylène sous une pression partielle de 0,1 bar au manomètre, à 30°C pendant 120 minutes, afin

de polymériser 120 g de propylène par g de produit solide (II). On ajoute ensuite 0,4 g du même produit de réaction (RP), et on introduit du propylène sous une pression partielle de 0,1 bar au manomètre, à 30°C pendant 60 minutes, afin d'encore polymériser 80 g de propylène par g du produit solide (II). On obtient un catalyseur pré-activé. On laisse reposer le catalyseur et polymérise du propylène comme décrit à l'exemple 1(3).

Exemple 7

Sur 16 litres de n-hexane, on introduit 3,684 g de triéthylaluminium et 0,240 g du produit solide (II) obtenu à l'exemple 1, puis on fait réagir de l'éthylène sous une pression partielle d'éthylène de 1 bar au manomètre, à 70°C pendant 5 minutes, afin de faire réagir 30 g d'éthylène par g du produit solide (II). On ajoute ensuite 1.360 g du produit de réaction (RP) de l'exemple 1, afin d'obtenir un catalyseur pré-activé puis, sans laisser reposer le catalyseur, on introduit 2.880 ml d'hydrogène. On procède ensuite à une polymérisation en suspension de propylène, sous une pression partielle de propylène de 10 bars au manomètre, à 70°C pendant 2 heures, après quoi on élimine le n-hexane par distillation à la vapeur d'eau, obtenant ainsi un polymère.

Exemple 8

On polymérise du propylène comme décrit à l'exemple 7 à cette exception près que, lors de la préparation du catalyseur pré-activé, on introduit 48 g de butène-1 au lieu de faire réagir de l'éthylène, sous une pression partielle d'éthylène de 1 bar au manomètre, afin de faire réagir 2,3 g de butène-1 par g du produit solide (II).

Les résultats des exemples 2 à 8 ci-dessus sont rapportés au tableau 2.

TABLEAU 2

Exem- ple n°	Teneur en Ti dans le produit solide (II) (mg/g)	Rendement en polymère (g)		IR- 	Module en flexion (10 ⁹ Pa)	Indice atac- tique	$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n}$	DA	DEF
		par g de pro- duit solide (II)	par g de Ti (x10 ⁵)						
2	12,0	12.800	10,7	0,92	1,28	2,1	4,5	0,44	4,3
3	12,0	9.200	7,7	0,91	1,25	2,3	4,6	0,41	4,2
4	12,0	7.600	6,3	0,90	1,10	3,0	5,0	0,35	4,2
5	12,0	11.000	9,2	0,92	1,28	2,2	4,5	0,41	4,1
6	12,0	13.200	11,0	0,93	1,30	2,1	4,5	0,42	4,8
7	12,0	14.200	11,8	0,92	1,24	2,2	4,5	0,43	4,1
8	12,0	13.200	11,0	0,92	1,27	2,1	4,2	0,44	4,0

Exemple 9

On prépare le produit de réaction (RP) comme à l'ex-
 20 exemple 1(2), mais en utilisant 30 g de p-anisate d'éthyle
 à la place du p-toluylate de méthyle. On procède à la pré-
 paration du catalyseur pré-activé, sa mise au repos et
 à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple
 1 à cela près qu'on utilise 2,24 g du produit obtenu ci-
 25 dessus comme produit de réaction (RP).

Exemple 10

On mélange 100 ml de n-hexane, 12,7 g de dichlorure
 de monoéthylaluminium et 15,0 g de benzoate d'éthyle et
 on fait réagir à 20°C pendant 30 minutes, puis on distille
 30 le n-hexane sous pression réduite, obtenant ainsi un pro-
 duit de réaction (RP). On procède à la préparation du ca-
 talyseur pré-activé, sa mise au repos et à la polymérisa-
 tion de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près
 qu'on utilise 1,568 g du produit obtenu ci-dessus comme
 35 produit de réaction (RP) dans la préparation du cataly-
 seur.

Exemple 11

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé,
 à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène
 40 comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on fait réagir

17 g de SiCl_4 avec 15 g de p-toluylate de méthyle à 30°C pendant 4 heures, afin d'obtenir un produit de réaction qu'on utilise ensuite tel que comme (RP) en une quantité de 1,504 g dans la préparation du catalyseur.

5 Exemple 12

On ajoute 15,0 g de p-toluylate de méthyle à une suspension de 11,6 g de n-BuMgCl dans 100 ml de n-heptane, puis on fait réagir à 80°C pendant 2 heures, après quoi on refroidit, on filtre et sèche afin d'obtenir un produit de réaction (RP). On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 1,312 g du produit obtenu ci-dessus comme produit de réaction (RP) dans la préparation du catalyseur.

15 Exemple 13

On dissout 3 g d'alcool méthylique et 13,6 g de benzoate de méthyle dans 100 ml de n-hexane. On ajoute 27 g de trichlorure d'aluminium anhydre et on fait réagir à 60°C pendant 2 heures, puis on refroidit, filtre et sèche, obtenant ainsi 45 g d'un produit de réaction (RP). On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 3, à cela près qu'on utilise 1,504 g du produit obtenu ci-dessus comme produit de réaction (RP) dans la préparation du catalyseur.

25 Exemple 14

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 13, à cela près qu'on utilise 3 g d'éther di-n-butylique à la place de l'alcool méthylique, dans la préparation du produit de réaction (RP).

Les résultats des exemples 9 à 14 ci-dessus sont rapportés au tableau 3.

TABLEAU 3

Exem- ple n°	Teneur en Ti dans le produit solide (II) (mg/g)	Rendement en polymère (g)		IR- 	Module en flexion (.10 ⁹ Pa)	Indice atac- tique	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$	DA	DEF	
		par g de pro- duit solide (II)	par g de Ti (x10 ⁵)							
5	9	12,0	12.000	10,0	0,92	1,29	2,1	4,2	0,40	4,2
	10	12,0	11.500	9,6	0,92	1,27	2,3	4,1	0,42	4,3
	11	12,0	12.200	10,2	0,93	1,30	2,1	4,1	0,44	4,3
	12	12,0	11.400	9,5	0,92	1,27	2,4	4,3	0,42	4,1
	13	12,0	13.700	11,4	0,93	1,30	2,0	4,0	0,43	4,2
15	14	12,0	12.400	10,3	0,93	1,30	2,0	4,3	0,44	4,3

Exemple 15

On fait tomber goutte à goutte 74 g de diméthylpoly-
siloxane (Toshiba Silicone Oil TSF-45-100; marque commer-
ciale d'un produit fabriqué par Toshiba Co.; ayant une
viscosité de 100 centistokes) dans un litre de solution
tétrahydrofurannique contenant 88 g de chlorure d'éthyl
magnésium (C_2H_5MgCl) et on fait réagir à 50°C pendant 30
minutes, puis on élimine le tétrahydrofuranne sous pres-
sion réduite, obtenant ainsi un produit de réaction. On
fait réagir par broyage, à l'aide d'un broyeur à boulets,
pendant 24 heures, 100 g du produit solide (I) obtenu à
l'exemple 1, 25 g du produit de réaction ci-dessus et 40 g
de benzoate d'éthyle. On ajoute ensuite 20 g de tétrachlo-
rure de silicium, on fait réagir avec broyage pendant 24
heures, après quoi on ajoute 40 g de $TiCl_4$ et on fait réa-
gir par broyage pendant 4 heures. On met le produit solide
résultant en suspension dans 500 ml de n-hexane à 60°C,
puis on lave à 60°C et on sèche, obtenant ainsi un produit
solide (II). On procède à la préparation du catalyseur
pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de
propylène comme décrit) l'exemple 1(2) et (3) (le produit
de réaction (RP) utilisé est le même qu'à l'exemple 1.

Exemple 16

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cette exception près qu'on
5 utilise 40 g de benzoate d'isopropyle à la place du benzoate d'éthyle dans la préparation du produit solide (II).

Exemple 17

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène
10 comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 10 g de tétrachlorure d'étain à la place du tétrachlorure de silicium dans la préparation du produit solide (II).

Exemple 18

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène
15 comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on met 150 g du produit solide (I) obtenu à l'exemple 1 en suspension dans 1000 g de TiCl_4 et on fait réagir à 80°C pendant 2 heures afin d'obtenir un produit solide dont on utilise
20 100 g à titre de produit solide (II), tout en utilisant le produit de réaction (RP) obtenu à l'exemple 11, en une quantité de 40 g, comme produit solide dans cet exemple.

Exemple 19

25 A 100 g du produit solide (I) obtenu à l'exemple 1 on ajoute 5 g d'alcool cumylique et 25 g de p-toluylate de méthyle, et on fait réagir avec broyage, à l'aide d'un broyeur à boulets à 30°C pendant 10 heures. On ajoute ensuite 45 g de tétrachlorure de silicium et on fait réagir
30 avec broyage, à 30°C pendant 40 heures. On met 100 g du produit solide résultant en suspension dans 1000 g de TiCl_4 et on fait réagir à 120°C pendant 2 heures, puis on élimine le liquide surnageant par décantation, on lave 3 fois avec, chaque fois, 500 ml de trichloréthylène, et on
35 sèche, obtenant ainsi un produit solide (II). On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise eu repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à

l'exemple 1 (2) et (3).

Exemple 20

5 A 100 g du produit solide (I) obtenu à l'exemple 1 on ajoute un produit de réaction obtenu en faisant réagir 20 g de chlorure de n-butylmagnésium ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$) et 30 g de p-anisate d'éthyle avec 22 g de tétrachlorure de silicium à 30°C pendant 40 minutes, et on fait réagir avec broyage à 35°C pendant 20 heures, obtenant ainsi un produit solide. On introduit 100 g de ce produit solide dans 10 une solution constituée par 200 g de TiCl_4 et 800 g de toluène et on fait réagir à 70°C pendant 4 heures, puis on lave trois fois à l'aide de 500 ml de n-hexane chaque fois et on sèche, obtenant ainsi un produit solide (II). On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à 15 sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1 (2) et (3).

Exemple 21

20 A 100 g du produit solide (I) obtenu à l'exemple 1 on ajoute 8 g d'un complexe de p-anisate d'éthyle et de TiCl_4 (1/1) et on fait réagir avec broyage à l'aide d'un broyeur à boulets à température ambiante pendant 96 heures, afin d'obtenir un produit solide (II). On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à 25 l'exemple 1 (2) et (3).

Exemple 22

30 On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise de l'acide benzoïque seul à la place du produit de réaction de benzoate d'éthyle avec du tétrachlorure de silicium, dans la préparation du produit solide (II).

Exemple comparatif 7

35 On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on n'utilise pas de produit solide (I) dans la préparation du produit

solide (II).

Exemple comparatif 8

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise du tétrachlorure de silicium seul à la place du produit de réaction de benzoate d'éthyle avec du tétrachlorure de silicium dans la préparation du produit solide (II).

Les résultats des exemples 15 à 22 et des exemples comparatifs 7 et 8 sont rapportés au tableau 4.

TABLEAU 4

	Exemples et Ex. comparatifs	Teneur en Ti [Ⓢ] dans le produit solide (II) (mg/g)	Rendement en polymère (g)		IR- τ	Module en flexion (10 ⁹ Pa)	Indice atactique	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$	DA	DEF
			par g de produit solide (II) [Ⓢ]	par g de Ti (x10 ⁵)						
15										
20	Ex.15	16,0	12.600	7,9	0,92	1,25	2,1	4,6	0,41	4,1
	Ex.16	14,0	13.200	9,4	0,92	1,27	2,0	4,2	0,44	4,3
	Ex.17	13,0	13.200	10,2	0,93	1,30	2,1	4,5	0,43	4,3
	Ex.18	16,0	11.200	7,0	0,92	1,25	2,1	4,3	0,42	4,3
	Ex.19	14,0	13.200	9,4	0,93	1,30	2,4	4,5	0,40	4,3
25	Ex.20	12,0	13.400	11,1	0,92	1,25	2,8	4,6	0,43	4,1
	Ex.21	9,6	7.400	7,7	0,92	1,28	2,4	4,8	0,44	4,2
	Ex.22	18,0	8.200	4,6	0,90	1,10	3,0	5,9	0,35	4,2
	Ex. comp.									
30	7	141	50	0,003	0,86	-	18,0	13,0	0,21	4,1
	8	18,0	130	0,07	0,85	-	16,0	12,4	0,25	4,3

[Ⓢ] Les constituants catalytiques contenant du Ti mélangés avec un organoaluminium, etc.. dans les exemples comparatifs sont également inclus dans cette colonne, pour des raisons de commodité. Il en va de même dans les tableaux suivants.

Exemple 23

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 100 g de tribromure d'aluminium anhydre à la place du trichlo-

rure d'aluminium anhydre dans la préparation du produit solide (I).

Exemple 24

5 On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 120 g de chlorure ferrique anhydre à la place du trichlorure d'aluminium anhydre dans la préparation du produit solide (I).

10 Exemple 25

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près que, lors de la préparation du produit solide (I), on utilise 60 g d'hydroxyde de magnésium à la place de l'oxyde de magnésium et on le fait réagir avec broyage avec du trichlorure d'aluminium dans un broyeur vibratoire à 180°C pendant 5 heures.

Exemple 26

20 On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près que, lors de la préparation du produit solide (I) on utilise 50 g d'hydro-talcite ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) à la place de l'oxyde de magnésium et on le fait réagir, avec broyage, avec du trichlorure d'aluminium dans un broyeur à boulets à 90°C pendant 60 heures.

Exemple 27

30 On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près que, lors de la préparation du produit solide (I) on utilise 98 g de carbonate de magnésium à la place de l'oxyde de magnésium et on fait réagir, avec broyage, avec du trichlorure d'aluminium dans un broyeur à boulets, à 180°C pendant 48 heures.

Exemple 28

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près que, lors de la
5 préparation du produit solide (I), on utilise 140 g d'oxyde d'aluminium et de magnésium (MgAl_2O_4) à la place de l'oxyde de magnésium et on le fait réagir, avec broyage, avec du trichlorure d'aluminium dans un broyeur à boulets après quoi on chauffe à 320°C pendant 5 heures, puis on
10 refroidit à température ambiante (20°C), et on broie à nouveau dans un broyeur à boulets pendant 10 heures.

Exemple 29

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène
15 comme décrit à l'exemple 1, à cela près que, lors de la préparation du produit solide (I) on utilise 130 g d'hydro magnésite ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) à la place de l'oxyde de magnésium et on le fait réagir, avec broyage, avec du trichlorure d'aluminium dans un broyeur vibratoire pendant
20 une heure, après quoi on chauffe à 250°C pendant une heure, puis on refroidit à température ambiante (20°C) et on broie à nouveau dans un broyeur vibratoire pendant 30 minutes.

Exemple comparatif 9

25 On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 100 g d'oxyde de magnésium à la place du produit solide (I) dans la préparation du produit solide (II).

30 Exemple comparatif 10

On procède à la préparation du catalyseur pré-activé, à sa mise au repos et à la polymérisation de propylène
comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 100 g de trichlorure d'aluminium anhydre à la place du
35 produit solide (I) dans la préparation du produit solide (II).

Les résultats des exemples 23 à 29 ainsi que des

exemples comparatifs 9 et 10 sont rapportés au tableau 5.

TABLEAU 5

	Exem- ples et Ex. com- para- tifs	Teneur en Ti dans le produit solide (II) (mg/g)	Rendement en polymère (g) par g de de Ti (x10 ⁵)		IR- τ	Module en flexion (10 ⁹ Pa)	Indice atac- tique	M _p / M _n	DA	DEF
5										
10										
	Ex.23	18,0	10.500	5,8	0,93	1,30	2,2	4,2	0,43	4,8
	Ex.24	11,0	7.200	6,5	0,92	1,28	2,0	4,1	0,41	4,4
	Ex.25	21,0	12.200	5,8	0,92	1,24	2,2	4,6	0,44	4,3
	Ex.26	21,0	10.800	5,1	0,93	1,28	2,1	5,1	0,44	4,2
15	Ex.27	16,0	10.400	6,5	0,92	1,24	2,1	4,9	0,43	4,1
	Ex.28	19,0	10.200	5,4	0,91	1,21	2,0	4,6	0,43	4,1
	Ex.29	17,0	10.000	5,9	0,92	1,23	2,1	4,4	0,43	4,1
	Ex. comp.									
20	9	28,0	300	0,1	0,86	-	7,9	12,0	0,25	4,2
	10	57,0	120	0,02	0,85	-	15,0	14,0	0,22	4,3

Exemple 30

On prépare un catalyseur pré-activé comme décrit à l'exemple 3, et on laisse reposer pendant 6 heures. On introduit le catalyseur résultant dans un réacteur à lit fluidisé ayant un diamètre de 40 cm et un volume de 100 litres, muni de palettes d'agitation. On introduit ensuite 300 ml d'hydrogène. On effectue une réaction de polymérisation en phase gazeuse sous une pression de propylène de 21 bars au manomètre, à 65°C pendant 3 heures, tout en faisant circuler le propylène à un débit de 5 cm/seconde et tout en fluidisant le polymère.

Exemple 31

On prépare un catalyseur pré-activé comme décrit à l'exemple 1 et on laisse reposer pendant 6 heures. On introduit le catalyseur dans 4.800 g de propylène liquéfié contenant 7200 ml d'hydrogène et on effectue une réaction de polymérisation sous une pression manométrique de 32 bars à 70°C pendant 30 minutes, puis on purge le propylène.

ne n'ayant pas réagi, obtenant ainsi un polymère.

Exemple 32

On effectue une réaction de polymérisation en masse sous une pression manométrique de 32 bars, à 70°C, pendant 5 30 minutes, comme décrit à l'exemple 31. On fait passer la suspension résultante, contenant du propylène n'ayant pas réagi, dans un réacteur à lit fluidisé ayant un diamètre de 40 cm et un volume de 100 litres muni de palettes d'agitation, et on effectue une réaction de polymérisation 10 en phase gazeuse sous une pression partielle de propylène de 21 bars au manomètre (qu'on maintient en introduisant du propylène frais, car la pression partielle décroît au fur et à mesure que la polymérisation se poursuit) à une température de réaction de 65°C, pendant 2 heures, 15 tout en faisant circuler du propylène à un débit de 5 cm/seconde et tout en fluidisant le polymère.

Exemple 33

On prépare un copolymère propylène-éthylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 80 g 20 d'éthylène et 3200 ml d'hydrogène en plus du propylène de l'exemple 1(3).

Exemple 34

On prépare un copolymère propylène-éthylène comme décrit à l'exemple 1, à cela près qu'on utilise 48 g de 25 butène-1 et 4000 ml d'hydrogène en plus du propylène de l'exemple 1.

Exemple 35

On effectue une polymérisation d'éthylène dans les mêmes conditions de catalyseur, de temps de polymérisation et de post-traitement qu'à l'exemple 1, afin d'obtenir un polymère, à cela près qu'on opère sous une pression partielle d'hydrogène de 10 bars au manomètre et une pression partielle d'éthylène de 15 bars, à une température de polymérisation de 85°C. 30

Les résultats des exemples 30 à 35 ci-dessus sont rapportés au tableau 6. 35

TABLEAU 6

Exem- ple n°	Teneur en Ti dans le produit solide (II) (mg/g)	Rendement en polymère (g)		IR- τ	Module en flexion (10 ⁹ Pa)	Indice atac- tique	$\overline{M}_p$ / $\overline{M}_n$	DA	DEF	
		par g de pro- duit solide (II)	par g de Ti (x10 ⁵)							
5										
10	30	12,0	13.400	11,1	0,93	1,30	2,0	4,3	0,44	4,3
	31	12,0	5.200	4,3	0,93	1,29	2,0	4,1	0,43	4,4
	32	12,0	14.100	11,8	0,92	1,27	2,2	4,3	0,42	4,0
	33	12,0	14.700	12,3	0,91	1,20	2,2	4,3	0,42	4,2
	34	12,0	14.300	11,9	0,91	1,22	2,1	4,4	0,43	4,3
15	35	12,0	12.000	10,0	-	1,10	-	4,8	0,40	4,2

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de polymères d' α -oléfines suivant lequel:

- (1) on broie un halogénure de métal trivalent (A-1) choisi parmi le trichlorure d'aluminium anhydre, le chlorure ferrique anhydre et le tribromure d'aluminium anhydre avec un composé de métal divalent (A-2) choisi parmi $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, MgO , CaO , ZnO , MnO , $MgAl_2O_4$, Mg_2SiO_4 , Mg_6MnO_8 , $MgCO_3$, $MnCO_3$, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot nH_2O$ ($n =$ de 1 à 6), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot nMg(OH)_2 \cdot mH_2O$ ($n =$ de 1 à 3 et $m =$ de 1 à 6), $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ et $Mg_6Al_2(OH)_{14}CO_3 \cdot 4H_2O$, en une proportion de 0,05 à 10 moles de (A-2) par mole de (A-1), et on les fait réagir à une température comprise entre la température ambiante ($20^\circ C$) et $500^\circ C$, afin d'obtenir un produit solide (I);
- (2) on fait réagir avec 100 g du produit solide (I) un donneur d'électrons (ED) choisi parmi les alcools, les éthers, les esters, les aldéhydes, les acides gras, les cétones, les nitriles, les amines, les amides, les urées, les thiourées, les isocyanates, les composés azoïques, les phosphines, les phosphites, les phosphinites, les thioéthers, les thioalcools et les polysiloxanes, et un accepteur d'électrons (EA) choisi parmi les chlorures d'aluminium (EA_1) répondant à la formule R_nAlCl_{3-n} dans laquelle $0 \leq n < 3$ et R représente un radical hydrocarboné en C1 à C20, les chlorures minéraux (EA_2) d'éléments choisis parmi Si, Sn, Ti, Zr, P, V, Sb, Mn, Fe et Ni, et les composés organiques de magnésium (EA_3) répondant à la formule $(MgR_2)_a \cdot (R'MgX)_b$ dans laquelle R et R' représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alcoyle en C1 à C20 ou un groupe phényle insubstitué ou substitué par un groupe alcoyle en C1 à C10; X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode et a et b représentent chacun un nombre de 0 à 1 et $a + b = 1$,

à une température de réaction de 0 à $500^\circ C$, de préférence de 20 à $30^\circ C$, (ED) et (EA) étant respectivement

mis à réagir de une à dix fois, $TiCl_4$ étant utilisé au moins une fois comme accepteur d'électrons, et (ED) et (EA) étant respectivement utilisés en une quantité de 5 à 50 g chaque fois, afin d'obtenir un produit solide (II), cette réaction étant dite réaction de formation du produit solide (II);

(3) on combine avec 1 g du produit solide (II) de 0,5 à 500 g d'un trialkylaluminium (AlR_3) et de 1 à 20 g d'un produit de réaction (RP) d'un donneur d'électrons avec un accepteur d'électrons, tous deux étant choisis parmi les substances précitées à propos des groupes (ED) et (EA) respectifs, et, au moment de cette combinaison, on soumet (a) un mélange du produit solide (II) et de (AlR_3) ou (b) un mélange du produit solide (II), d'(AlR_3) et d'un produit de réaction (RP) de (ED) avec (EA) à un traitement de polymérisation avec une α -oléfine ($\alpha-O$) en une proportion de 0,1 à 500 parties en poids par partie en poids du produit solide (II), à une température de 0 à 100°C, pendant un laps de temps d'une minute à cinq heures, afin d'obtenir un catalyseur pré-activé; et

(4) on polymérise une ou plusieurs α -oléfine(s) en présence de ce catalyseur.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'un accepteur d'électrons choisi parmi les composés répondant à la formule R_1MgX dans laquelle R_1 représente un groupe alcoyle en C1 à C10 et X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode, C_6H_5MgX , $CH_3C_6H_5X$ et $Mg(R_1)_2$ dans laquelle R_1 représente un groupe alcoyle en C1 à C8 est utilisé à titre de (EA).

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction de préparation du produit solide (II) est effectuée en suspension, pendant un laps de temps d'une minute à dix heures.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction de préparation du produit solide (II) est effectuée par broyage à l'aide d'un broyeur à boulets pendant un laps de temps de 5 à 200 heures.

5 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction de préparation du produit solide (II) est effectuée par broyage à l'aide d'un broyeur vibratoire pendant un laps de temps de 10 minutes à 50 heures.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que TiCl_4 est seul utilisé comme accepteur d'électrons.

10 7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que TiCl_4 n'est utilisé qu'une fois lorsqu'on utilise l'accepteur d'électrons d'une à dix fois.

15 8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le donneur d'électrons (ED) et l'accepteur d'électrons (EA) à faire réagir avec le produit de réaction (I) sont utilisés sous la forme d'un produit de réaction obtenu à l'avance en faisant réagir 100 parties en poids de (ED) avec de 10 à 500 parties en poids de (EA) en présence de 0 à 5000 ml de solvant pour 100 g de (ED), à une température de -5°C à 200°C , pendant un laps de temps d'une minute à cinq heures.

25 9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on utilise un accepteur d'électrons choisi parmi les (EA), c'est-à-dire (EA_1) , (EA_2) et (EA_3) comme accepteur d'électrons différent de TiCl_4 .

30 10. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme (AlR_3) un trialkylaluminium choisi parmi $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{Al}$, $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, $(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, $(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$, $(\text{i-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$, $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ et $(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{Al}$.

35 11. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l' α -oléfine (α -O) utilisée dans le traitement de polymérisation est choisie parmi l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le décène-1, le 4-méthylpentène-1, le 2-méthylpentène-1, le 3-méthylbutène-1 et le styrène.

12. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet la ou les α -oléfine(s) à une polymérisation en phase gazeuse.

5 13. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet la ou les α -oléfine(s) à une polymérisation en suspension suivie de polymérisation en phase gazeuse.

10 14. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet la ou les α -oléfine(s) à une polymérisation en masse suivie de polymérisation en phase gazeuse.

15. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation de la ou les α -oléfine(s) en la présence d'hydrogène.