

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 465 750**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 17772**

(54) Procédé de polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine et catalyseur pour la mise en œuvre dudit procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 F 10/00, 4/68.

(22) Date de dépôt..... 12 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 28 septembre 1979, n° 124912/1979; 25 septembre 1979,  
n° 123015/1979.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(72) Invention de : Hisaya Sakurai, Yoshihiko Katayama, Tadashi Ikegami, Masayasu Furusato.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,  
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine en phase liquide et un catalyseur pour la mise en oeuvre dudit procédé.

Il est bien connu que la polymérisation en solution convient à la production de polyéthylène et possède les avantages suivants :

(1) La polymérisation de l'éthylène est une réaction exothermique et l'élimination de la chaleur est un problème important dans la mise en oeuvre du procédé. Comme l'efficacité de l'élimination de la chaleur croît avec la différence de température existant entre la température interne du réacteur et celle de l'enveloppe de refroidissement, la polymérisation en solution dans laquelle on utilise une température de polymérisation élevée est avantageuse de ce point de vue.

(2) Le degré de polymérisation de l'éthylène, c'est-à-dire le poids moléculaire du polyéthylène peut être contrôlé relativement précisément en faisant varier la température de polymérisation et de plus, le contrôle du poids moléculaire du polyéther peut être réalisé en utilisant une petite quantité d'hydrogène.

(3) Comme le poids moléculaire du polyéthylène est lié à la viscosité de la solution de réaction, il peut être estimé en mesurant la viscosité de la solution de réaction dans le réacteur et le contrôle du poids moléculaire du polyéthylène peut être réalisé rapidement de cette façon.

(4) Le polyéthylène est utilisé ou vendu habituellement sous forme de boulettes. Le polyéthylène obtenu par polymérisation en suspension et polymérisation en phase gazeuse est poudreux et il est nécessaire de fondre et de mouler le polyéthylène poudreux en boulettes par une extrudeuse. D'autre part, dans la polymérisation en solution, il est possible d'éliminer le solvant de polymérisation par évaporation en utilisant la chaleur de polymérisation et il est possible d'introduire le polyéthylène dans sa forme fondu dans une extrudeuse. En conséquence, l'étape consistant à fournir un excès de chaleur pour fondre le

polyéthylène peut être supprimée. Pour profiter au maximum de cet avantage, il est préférable que la température de polymérisation soit élevée.

(5) En produisant du polyéthylène de basse densité 5 par copolymérisation d'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine par une méthode en "slurry", le polymère formé devient facilement soluble dans le solvant de polymérisation et le mélange de réaction de polymérisation dans le réacteur se présente sous forme de gruau, ce qui rend difficile la 10 poursuite de la polymérisation. En conséquence, il est difficile de produire du polyéthylène ayant une densité inférieure à 0,945. D'autre part, dans la polymérisation en solution, la polymérisation est menée à des températures élevées sous forme de solution parfaite sans l'inconvénient 15 décrit ci-dessus et ainsi il est possible de produire du polyéthylène ayant une large plage de densité comprise entre 0,975 et 0,910.

L'inconvénient de la polymérisation en solution réside dans le fait d'un accroissement de la viscosité de 20 la solution dû à l'accroissement de la concentration de la solution ou du poids moléculaire du polyéthylène, ce qui rend une production à l'échelle industrielle du polyéthylène difficile. Pour supprimer cet inconvénient, il est nécessaire que la température de polymérisation 25 soit augmentée et qu'en même temps la viscosité de la solution soit réduite. Cependant, l'efficacité du catalyseur décroît lorsque la température de polymérisation croît, et une quantité importante de résidus de catalyseur demeure dans le polyéthylène formé et produit la décoloration du 30 polyéthylène et la détérioration des articles moulés obtenus à partir de ce polyéthylène. De plus, l'élimination des résidus de catalyseur est difficile. Ainsi, on a besoin de catalyseurs ayant une efficacité élevée à températures élevées qui permettraient d'éliminer complètement l'étape 35 d'élimination du catalyseur due à la petite quantité de résidus de catalyseur présente dans le polyéthylène formé.

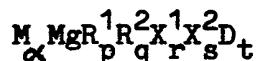
De nombreux catalyseurs du type Ziegler sont connus ayant une efficacité élevée pour une polymérisation en suspension (voir par exemple les brevets américains N° 4 115 319, N° 4 159 965 et N° 4 163 831). Cependant, 5 l'efficacité de ces catalyseurs décroît en général lorsque la température de polymérisation croît, en particulier pour des températures supérieures à 150°C, la diminution de l'efficacité du catalyseur est notable. Ainsi les performances de tels catalyseurs ne sont pas suffisantes 10 pour éliminer l'étape d'élimination des résidus de catalyseur quand ils sont employés lors d'une polymérisation en solution.

On connaît également des catalyseurs pour polymérisation en solution d'une oléfine qui comprennent un 15 complexe organomagnésien, un halogénure d'aluminium, du chlorure d'hydrogène, un alkyle secondaire ou tertiaire halogéné ou un composé de silicium halogéné et un composé de titane (voir par exemple les brevets américains N° 4 159 965 et N° 4 172 050 et les brevets britanniques 20 N° 1 251 177 et N° 1 235 062). Ces catalyseurs ont une efficacité plus élevée que les catalyseurs conventionnels mais leur efficacité à températures élevées est encore insuffisante.

On a découvert en étudiant les catalyseurs pour 25 polymérisation en solution qu'en utilisant comme catalyseur un composant étant obtenu en faisant réagir un composé organomagnésien spécifique avec un halogénure et en mettant en contact le produit obtenu avec un composé de titane et/ou un composé de vanadium, en combinaison 30 avec un composant organométallique, on pouvait obtenir des catalyseurs ayant une efficacité très élevée qui ne décroît pas au moins jusqu'à 150°C, en particulier jusqu'à 180°C, et une stabilité au stockage excellente, catalyseurs qui conviennent bien pour la polymérisation d'une oléfine.

35 La présente invention concerne un procédé de polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact l'oléfine en phase liquide

à une température comprise entre 120 et 320°C avec un catalyseur comprenant un composant (A) et un composant organométallique (B), le composant (A) étant produit par réaction d'un composant organomagnésien (i) soluble dans  
5 un hydrocarbure de formule



où :  $\alpha$ , p, q, r et s représentent des nombres égaux  
10 ou supérieurs à 0 indépendamment,  
t représente un nombre supérieur à 0,  
 $p + q + r + s = m\alpha + 2$ ,  
 $0 \leq (r + s)/(\alpha + 1) < 2$ ,  
m est la valence de M ,  
15 M est un métal du 1er au 3ème groupes de la Table  
Périodique,  
 $R^1$  et  $R^2$  représentent des groupes hydrocarbures  
ayant de 1 à 20 atomes de carbone,  
 $X^1$  et  $X^2$  représentent soit un atome d'hydrogène,  
20 ou un atome d'halogène, ou un groupe  
organique électronégatif contenant O,  
N ou S,  
D est un donneur d'électrons,  
avec un halogénure (ii) de bore, de silicium, de germanium,  
25 d'étain, de phosphore, d'antimoine, de bismuth ou de zinc,  
et à mettre en contact le produit obtenu par réaction de (i)  
avec (ii), avec un composé (iii) de titane et/ou de vanadium  
avec une concentration en titane plus vanadium d'au plus  
2 moles par litre du solvant inert de réaction, le rapport  
30 entre le nombre d'atomes de Mg et le nombre d'atomes de  
(Ti + V) dans (A) étant compris entre 3 et 500.

Une des caractéristiques de la présente invention  
réside dans l'efficacité élevée du catalyseur qui atteint  
au moins 500 kg/g(Ti + V) comme les exemples l'illustreront.  
35 Ainsi, l'étape d'élimination des résidus du catalyseur peut  
être omise.

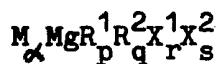
Une autre caractéristique de la présente invention

réside dans le fait que le catalyseur décrit dans la présente invention est stable à des températures élevées et que l'efficacité du catalyseur atteint 500 kg/g(Ti + V) à une température de 180°C ou plus élevée que 180°C.

- 5        Une autre caractéristique de la présente invention réside dans le fait que des polymères ayant une distribution de poids moléculaire étroite, un poids moléculaire élevé et une rigidité élevée, polymères convenables pour le moulage par injection peuvent être obtenus.
- 10      Encore une autre caractéristique de la présente invention réside dans le fait que l'on peut obtenir des polymères ayant une distribution de poids moléculaire large convenable pour le moulage par extrusion par une polymérisation en plusieurs étapes ayant une pluralité de 15 zones de polymérisation où les conditions de polymérisation telles que la température et la concentration en hydrogène varient.

Une autre caractéristiques de la présente invention réside dans le fait qu'un polyéthylène ayant une large 20 plage de densité comprise entre 0,975 et 0,910 peut être facilement obtenu.

Le composant organomagnésien (i) qui peut être utilisé pour préparer le composant (A) du catalyseur est un complexe d'un composé organomagnésien représenté par 25 la formule



où M, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, α, p, q, r et s sont 30 définis ci-dessus, avec un donneur d'électrons représenté par D, et le composé organomagnésien comprend les magnésiens dihydrocarbonés R<sub>2</sub>Mg où R est un groupe hydrocarboné et les complexes des magnésiens dihydrocarbonés avec d'autres composés 35 organométalliques.

Dans cette formule, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

Ces groupes comprennent en particulier les groupes alkyles tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle et décyle; les groupes cycloalkyles tels que le groupe cyclohexyle; les groupes aryles tels que le 5 groupe phényle; et les groupes aralkyles tels que le groupe benzyle. Parmi ces groupes, on préfère les groupes alkyles. M est un métal du premier au troisième groupes de la Table Périodique. De tels métaux comprennent par exemple le lithium, le sodium, le potassium, le beryllium, 10 le calcium, le strontium, le baryum, le zinc, le bore et l'aluminium. Parmi ces métaux, on préfère le lithium, le beryllium, le bore, l'aluminium et le zinc à cause de la facilité avec laquelle ils forment des complexes organomagnésiens solubles dans un hydrocarbure..L'aluminium est 15 préféré entre tous. Le rapport entre le nombre d'atomes de M et le nombre d'atomes de Mg, c'est-à-dire  $\alpha$  peut varier largement mais on préfère employer un complexe organomagnésien soluble dans un hydrocarbure dans lequel  $\alpha$  est compris entre 0 et 1,5. Il est encore plus 20 préférable d'utiliser un composé organomagnésien dans lequel  $\alpha$  est compris entre 0 et 1.  $X^1$  et  $X^2$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe organique électronégatif contenant O, N ou S. De tels groupes organiques électro-négatifs comprennent en particulier les groupes  $OR^3$ , 25  $OSiR^4R^5R^6$ ,  $NR^7R^8$  et  $SR^9$  où  $R^3$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  et  $R^9$  représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 15 atomes de carbone et  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 15 atomes de carbone. De tels groupes hydrocarbonés comprennent en particulier 30 les groupes alkyles tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle et décyle; les groupes cycloalkyles tels que le groupe cyclohexyle; les groupes aryles tels que le groupe phényle; et les groupes aralkyles tels que le groupe benzyle. Parmi ces groupes organiques électronégatifs, on préfère  $OR^3$  et  $OSiR^4R^5R^6$ . Des groupes 35 organiques électronégatifs encore plus préférés sont  $OR^3$  et  $OSiR^4R^5R^6$  où  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$  sont des groupes alkyles

ayant de 1 à 10 atomes de carbone ou au moins un des R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> est un atome d'hydrogène et les autres sont des groupes alkyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone.  $\alpha$ , p, q, r et s représentent des nombres égaux ou supérieurs à 0

5 indépendamment et satisfont à la relation  $p + q + r + s = m\alpha + 2$  où m est la valence de M. Cette relation montre la stoechiométrie entre la valence de M plus Mg et les substituants.  $0 \leq (r + s)/(\alpha + 1) < 2$  signifie que le rapport entre le nombre total d'atomes de X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> et

10 le nombre total d'atomes de M et Mg est compris entre 0 et 2. Un rapport compris entre 0 et 1 est préférable quand X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> sont des atomes d'halogène.

En général, les composés organomagnésiens sont insolubles dans un hydrocarbure inerte mais ceux où  $\alpha$  est supérieur à 0 sont solubles dans un hydrocarbure inerte. Dans la présente invention, il est essentiel que les composés organomagnésiens soient solubles dans un hydrocarbure inerte. Les composés organomagnésiens où  $\alpha = 0$  tels que (iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Mg, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Mg(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) et (n-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Mg

20 sont solubles dans un hydrocarbure inerte et de ce fait peuvent être utilisés dans la présente invention avec de bons résultats.

Les composés organomagnésiens peuvent être préparés en faisant réagir un composé de R<sub>1</sub>MgQ ou R<sub>2</sub><sup>1</sup>Mg où R<sup>1</sup> est défini ci-dessus et Q est un atome d'halogène, avec un composé organométallique de MR<sub>m</sub><sup>2</sup>, MR<sub>a</sub><sup>2</sup>X<sub>b</sub><sup>1</sup>X<sub>c</sub><sup>2</sup> ou MQ<sub>a</sub><sup>1</sup>X<sub>b</sub><sup>1</sup>X<sub>c</sub><sup>2</sup> où M, R<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Q et m sont définis ci-dessus et a + b + c = m, dans un milieu hydrocarboné inerte tel que l'hexane, l'heptane, l'octane, le cyclohexane, le benzène et le toluène à une température comprise entre 0°C et 150°C, et, s'il est nécessaire ou si on le désire, en faisant réagir le produit de réaction obtenu avec un alcool, un siloxane, une amine, une imine, un thiol ou un composé disulfuré. De plus, le composé organomagnésien peut être préparé en faisant réagir un composé de MgX<sub>2</sub><sup>1</sup> ou R<sup>1</sup>MgX<sup>1</sup> avec un composé de MR<sub>m</sub><sup>2</sup> ou MR<sub>m-1</sub><sup>2</sup>H ou en faisant réagir un composé de R<sup>1</sup>MgX<sup>1</sup> ou R<sub>2</sub><sup>1</sup>Mg avec un composé de

$R_{n-m}^2 MX^2$  ou  $X_a^1 MX_{m-a}^2$  où M, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> et m sont définis ci-dessus et a et n sont des nombres compris entre 0 et m.

- Le donneur d'électrons représenté par D est un
- 5 composé organique donneur d'électrons contenant O, N, S ou P. De tels donneurs d'électrons utilisés dans la présente invention comprennent par exemple les éthers tels que le diéthyl éther, le dibutyl éther, le diisoamyl éther, l'éthylène glycol diméthyl éther, le diéthylène glycol
- 10 diméthyl éther, le triméthyl éther de glycérin, le vinyl méthyl éther, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'éther "crown" et l'oxyde de propylène; les siloxanes tels que l'hexaméthyl-disiloxane, le dihydrotétraméthylsiloxane, le pentaméthyl-trihydrotrisiloxane, le méthylhydrocyclotérasiloxane, le
- 15 méthylhydropolysiloxane, le diméthylpolysiloxane et le phénylhydropolysiloxane; les amines tertiaires telles que la triéthylamine, la tributylamine, la tétraméthyléthylénediamine, le di(diéthylamino)méthane, et le diazabicyclo-octane; les nitriles tels que l'acétonitrile, le propionitrile, l'acrylonitrile, le benzyl nitrile et le benzo-nitrile; les amides tels que le diméthylformamide et l'hexaméthylphosphorique triamide; les pyridines telles que la pyridine et la méthylpyridine; les thioéthers tels que le diéthyl sulfure, l'éthylpropyl sulfure, le
- 20 dipropyl sulfure et le sulfure d'éthylène; les sulfoxydes tels que le diméthyl sulfoxyde, le diéthyl sulfoxyde et le dibutyl sulfoxyde; les phosphines telles que la triéthylphosphine et la triphénylphosphine et les esters tels que le benzoate d'éthyle et l'acétate d'éthyle.
- 25 Parmi ces composés, les éthers, les siloxanes et les amines sont préférés; plus particulièrement les siloxanes.

Le suffixe t désigne la quantité de donneur d'électrons coordonné avec M ou Mg et représente un nombre plus grand que 0. Pour obtenir une efficacité du

35 catalyseur élevée à températures élevées, il est important que le donneur d'électrons soit coordonné avec M ou Mg.

Une valeur préférée de  $t$  est comprise entre 0,05 et 10 et plus particulièrement entre 0,2 et 2. Quand  $X^1$  ou  $X^2$  est un atome d'halogène, il est préféré que le rapport  $t/(r + s)$  est d'au moins de 1.

- 5 Le complexe du composé organomagnésien avec le donneur d'électrons peut être facilement préparé en mettant en contact le composé organomagnésien avec le donneur d'électrons à une température comprise entre -20°C et 100°C dans un milieu hydrocarboné inerte tel que celui  
10 utilisé dans la préparation du composé organomagnésien.

Les halogénures (ii) de bore, de silicium, de germanium, d'étain, de phosphore, d'antimoine, de bismuth ou de zinc qui peuvent être utilisés sont des composés ayant au moins un atome d'halogène. Les halogénures  
15 préférés sont les chlorures. De tels halogénures comprennent en particulier le trichlorure de bore, le chlorure de diéthylbore, le chlorure de dibutylbore, le dichlorure d'éthylbore, le dichlorure de butylbore, le dichlorure d'étoxybore, le méthylchlorosilane, le méthyldichlorosilane,  
20 le trichlorosilane, le méthyltrichlorosilane, le diméthylchlorosilane, le diméthyldichlorosilane, le triméthylchlorosilane, l'éthyldichlorosilane, l'éthyltrichlorosilane, le diéthylchlorosilane, le diéthyldichlorosilane, le triéthylchlorosilane, le vinyltrichlorosilane, le vinyl-  
25 dichlorosilane, le propyltrichlorosilane; le polydichlorosilane, l'allyltrichlorosilane, le butyltrichlorosilane, le butyldichlorosilane, le tétraméthyldichlorosilane, l'octyldichlorosilane, le décyldichlorosilane, l'hexachloro-disilméthylène, l'hexachlorocyclotrisilméthylène, le  
30 phényltrichlorosilane, le phényldichlorosilane, le benzyltrichlorosilane, le tétrachlorosilane, l'éthoxytrichlorosilane, le diéthoxydichlorosilane, le butoxydichlorosilane, l'octoxytrichlorosilane, le tétrachlorure de germanium, le méthyltrichlorure de germanium, le  
35 diméthyldichlorure de germanium, le triméthylchlorure de germanium, l'éthyltrichlorure de germanium, le

butyltrichlorure de germanium, le tétrachlorure d'étain,  
le méthyltrichlorure d'étain, le diéthyldichlorure d'étain,  
le dibutoxydibutyl étain, le trioctylchlorure d'étain, le  
trichlorure de phosphore, le pentachlorure de phosphore,  
5 l'éthyldichlorophosphine, la propyldichlorophosphine,  
la méthylidichlorostibine, le triméthyldichlorure d'antimoine,  
le tripropyldichlorure d'antimoine, la méthyl-  
dichlorobismuthine, l'éthyldichlorobismuthine, la butyl-  
dichlorobismuthine, la diméthylchlorobismuthine, le  
10 chlorure de zinc, l'éthylchlorure de zinc et le butyl-  
chlorure de zinc. Parmi ces composés, les chlorures de bore,  
de silicium ou de germanium sont préférés pour obtenir une  
efficacité du catalyseur élevée à des températures de  
polymérisation d'au moins 180°C. Les composés les plus  
15 préférés sont les chlorosilanes.

Les composés (iii) de titane et les composés (iii)  
de vanadium qui peuvent être utilisés comprennent les  
halogénures, les oxyhalogénures, les alcooxyhalogénures,  
les alcoxydes et les oxyalcoxydes de titane ou de vanadium  
20 tels que le tétrachlorure de titane, le tétrabromure de  
titane, le tétraiodure de titane, le trichlorure d'éthoxy-  
titane, le trichlorure de propoxytitanate, le trichlorure  
de butoxytitane, le dichlorure de dipropoxytitanate, le  
dichlorure de dibutoxytitane, le monochlorure de tripropoxy-  
25 titane, le monochlorure de tributoxytitane, le tétrapropoxy-  
titane, le tétrabutoxytitane, le tétrachlorure de vanadium,  
le trichlorure de vanadyle, le dichlorure de monobutoxy-  
vanadyle, le monochlorure de dibutoxyvanadyle, le tributoxy-  
vanadyle et l'éthoxytrichlorovanadium et tout mélange de  
30 ces composés. On préfère employer un mélange ou un produit  
de réaction du composé de titane et du composé de vanadium  
qui a au moins un atome d'halogène tel qu'un atome de  
chlore. Dans ce cas, on préfère que le rapport molaire du  
composé de titane au composé de vanadium soit compris entre  
35 0,1 et 10; plus particulièrement entre 0,2 et 5.

La réaction du composant organomagnésien (i)

soluble dans un hydrocarbure, de l'halogénure (ii) et du composé (iii) peut être menée dans un milieu de réaction ou solvant inerte. De tels solvants inertes de réaction utilisés dans la présente invention comprennent les

5 hydrocarbures aliphatiques tels que l'hexane, l'heptane et l'octane; les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène; les hydrocarbures alicycliques tels que le cyclohexane et le cyclométhylhexane; et tout mélange de ces composés. On préfère utiliser des hydrocarbures

10 aliphatiques du point de vue des performances du catalyseur. En ce qui concerne l'ordre de la réaction des composants (i), (ii) et (iii), le contact préliminaire du composant (i) avec le composé (iii) doit être évité pour que le catalyseur montre une activité élevée. Plus spécifiquement,

15 l'effet surprenant de la présente invention peut être atteint en faisant réagir tout d'abord le composant (i) avec l'halogénure (ii) pour former un produit solide et ensuite en mettant en contact le composé (iii) avec la surface dudit produit solide.

20 La réaction entre le composant (i) et l'halogénure (ii) peut être menée en ajoutant ces deux composants dans une zone de réaction en même temps ou en introduisant tout d'abord l'un d'entre eux dans la zone de réaction et en ajoutant ensuite l'autre dans la zone de réaction.

25 La température de réaction n'est pas particulièrement limitée et peut être comprise entre -50°C et 150°C. Une température préférée de réaction est comprise entre 0°C et 100°C du point de vue de l'évolution de la réaction. Le rapport molaire de l'halogénure (ii) au composant (i) qui

30 peut être utilisé dans la présente invention n'est pas particulièrement limité et peut être compris entre 0,001 et 100. Un rapport molaire préféré de l'halogénure (ii) au composant (i) est compris entre 0,01 et 20. Le produit solide obtenu par la réaction entre le composant (i) et

35 l'halogénure (ii) peut être séparé de manière usuelle par filtration ou lavé par décantation puis mis en contact

avec le composé (iii). Pour simplifier la procédure de réaction, on préfère ajouter le composé (iii) à la solution de réaction obtenue après la fin de la réaction entre le composant (i) et l'halogénure (ii), ce qui permet le 5 contact du composé (iii) et du produit intermédiaire obtenu.

Pour que le catalyseur possède une activité élevée à hautes températures, il est nécessaire de contrôler la quantité du composé (iii) utilisé et la concentration du 10 composé (iii) dans la solution de réaction. Le rapport entre le nombre d'atomes de Mg et le nombre d'atomes de (Ti + V) qui est utilisé dans la présente invention est compris entre 3 et 500, plus particulièrement entre 5 et 200; et encore plus particulièrement entre 10 et 100. La 15 concentration de Ti plus V dans la solution de réaction utilisée dans la présente invention est au plus de 2 moles par litre de solvant de réaction inerte. Une concentration préférée de Ti plus V dans la solution de réaction est comprise entre 0,01 et 900 millimoles par 20 litre de solvant de réaction inerte. La température de mise en contact du produit solide formé par la réaction entre le composant (i) et l'halogénure (ii) avec le composé (iii) n'est pas particulièrement limitée et peut être comprise entre -50°C et 150°C, plus particulièrement entre 25 0°C et 95°C.

Le composant (A) de la présente invention devient un excellent catalyseur de polymérisation d'une cléfine en combinaison avec un composant organométallique (B).

De tels composants organométalliques (B) qui 30 peuvent être utilisés dans la présente invention comprennent des composés organoaluminium tels que les trialcoyl-aluminium,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  et  $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$ , les halogénures d'alcoylaluminium tels que  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ , 35  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  et  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ , les alcoxydes d'alcoyl-aluminium,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  et  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$ ,

les siloxydes d'alcoylaluminium,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OSiH.CH}_3.\text{C}_2\text{H}_5)$  et  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)(\text{OSi(CH}_3)_2.\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ , les produits de réaction d'un trialcoylaluminium et d'un diène conjugué tel que l'isoprényle d'aluminium et le myrcényle d'aluminium;

5 des composés organoborés tels que les trialcoylbores,  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  et  $\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ , les triarylbores tels que  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , les alcoxydes d'alcoylbore,  $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$  et les halogénures d'alcoylbore  $\text{B}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{Cl}$ ; les composés organozinciques

10 tels que les dialcoylzincs,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$  et  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{n-C}_3\text{H}_7)$ , les diarylzincs  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  et les alcoxydes d'alcoylzinc,  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OC}_4\text{H}_9)$ ; Les mêmes composés organo magnésiens que ceux décrits ci-dessus, et tous mélanges de ces composés. Parmi ces

15 composés organométalliques, les composés organoaluminium sont préférés, plus particulièrement les halogénures de trialcoylaluminium et d'alcoylaluminium.

Le composant (A) et le composant organométallique (B) peuvent être ajoutés sous les conditions de polymérisation au système de polymérisation ou peuvent être combinés avant la polymérisation.

Le rapport molaire du composant organométallique (B) au (Ti + V) dans le composant (A) est compris entre 3 et 1.000, plus particulièrement entre 5 et 500.

25 Le catalyseur de la présente invention convient à la polymérisation de l'éthylène et peut aussi être employé dans la copolymérisation de l'éthylène avec une autre  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 20 atomes de carbone telle que le propylène, le butène-1, l'isobutène, l'hexène-1,

30 le 4-méthylpentène-1, l'octène-1 et/ou avec un polyène tel que le butadiène et l'isoprène. Dans la copolymérisation, on préfère utiliser un rapport molaire de l' $\alpha$ -oléfine à l'éthylène au plus de 5. Conformément à la présente invention, il est possible de produire du polyéthylène

35 ayant une densité comprise entre 0,975 et 0,910 par une homo- ou co-polymérisation de l'éthylène.

Dans la présente invention, la polymérisation est menée à une température comprise entre 120°C et 320°C, plus particulièrement entre 150°C et 300°C par la méthode de polymérisation en solution. Comme milieu ou solvant de 5 polymérisation on peut utiliser des hydrocarbures aliphatisques tels que l'hexane, l'heptane ou l'octane; des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène; et des hydrocarbures alicycliques tels que le cyclohexane ou le méthylcyclohexane. Le catalyseur est 10 introduit dans le réacteur avec le solvant de polymérisation et l'éthylène est ajouté à une pression d'éthylène comprise entre 0,1 et  $40 \times 10^6$  Pa, plus particulièrement entre 1 et  $25 \times 10^6$  Pa dans une atmosphère inerte, puis polymérisé. Il est aussi possible d'utiliser un agitateur 15 pour produire un meilleur contact entre l'éthylène et le catalyseur pendant la polymérisation.

Grâce au procédé décrit dans la présente invention, on peut produire du polyéthylène ayant une distribution de poids moléculaire étroite, polyéthylène convenable 20 pour le moulage par injection dans une polymérisation à une étape ayant une zone de polymérisation. Grâce au procédé décrit dans la présente invention, on peut aussi produire du polyéthylène ayant une distribution de poids moléculaire large, polyéthylène convenable pour le moulage 25 par extrusion par une polymérisation à plusieurs étapes ayant une pluralité de zones de polymérisation, de manière usuelle deux à six zones de polymérisation connectées en série ou en parallèle où les conditions de polymérisation telles que la température de polymérisation, la concentra- 30 tion d'hydrogène et le rapport molaire du catalyseur varient.

Pour contrôler le poids moléculaire du polymère, la température du réacteur peut varier ou il est aussi possible d'ajouter de l'hydrogène ou un composé organique 35 qui peut aisément produire un transfert de chaîne. De plus, le procédé décrit dans la présente invention peut

être combiné avec une méthode utilisant un titanate ou un troisième composant pour contrôler la densité du polymère formé.

Les exemples qui suivent illustreront la présente invention en plus de détail afin de mieux éclaircir son mode de réalisation pratique, mais ils ne doivent en aucun cas être considérés comme limitant le cadre de la présente invention, parce que de nombreuses variations et modifications sont possibles.

Dans ces exemples, MI désigne l'indice de fusion du polymère qui est mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg conformément au test ASTM D-1238. FR désigne le rapport de flux représenté par  $MI_{21,6}/MI_{2,16}$  où  $MI_{21,6}$  représente l'indice de fusion du polymère mesuré à 190°C sous une charge de 21,6 kg et  $MI_{2,16}$  représente l'indice de fusion mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg et est un des critères de distribution du poids moléculaire. Plus FR est faible plus la distribution de poids moléculaire est étroite. Le terme "efficacité du catalyseur" représente la quantité de polymère formée en kilogramme par gramme de Ti plus V.

#### Exemple 1

(I) Synthèse du composant organomagnésien (i) soluble dans un hydrocarbure.-

Dans un récipient de 200 ml purgé à l'azote, on charge 5 g de poudre de magnésium, puis on ajoute 20 ml d'une solution constituée de 34,1 ml de chlorure d'octyle normal et 56 ml d'heptane. Le mélange résultant est chauffé à reflux sous agitation. Une fois que la réaction démarre, le restant de la solution de chlorure d'octyle normal et d'heptane est ajouté goutte à goutte au récipient pendant 2 heures sous reflux. Une fois la réaction terminée, le mélange de réaction est agité pendant encore 1 heure, puis on ajoute 10 ml d'une solution d'heptane contenant 12 millimoles de  $AlCl_2(On-C_4H_9)$  et la réaction se poursuit à 70°C pendant 2 heures pour donner une solution de composant organomagnésien. La composition, déterminée par

analyse, de ce complexe est de formule  $\text{Al}_{0,13}\text{Mg}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_{2,25}$   
 $(\text{On-C}_4\text{H}_9)_{0,13}$ . A cette solution de composant organomagnésien  
on ajoute 10 ml d'une solution d'heptane contenant 25 milli-  
moles de méthylhydropolysiloxane (viscosité : 30 centistoke)

- 5 à 0°C pendant 30 minutes et la température est progressive-  
ment élevée à 20°C sous agitation. La concentration du  
composant organométallique est de 0,86 moles par litre  
de solvant de réaction.

10  $\text{AlCl}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)$  utilisé est préparé par réaction  
de poudre d'aluminium,  $\text{AlCl}_3$ , et  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  à un rapport  
molaique de 1:2:3 dans l'heptane.

#### (II) Synthèse du composant (A)

15 L'oxygène et l'humidité présents dans un récipient  
de 250 ml équipé avec un entonnoir à goutte à goutte et un  
réfrigérant à reflux refroidi par l'eau sont purgés à  
l'azote, et on charge dans le récipient 20 ml d'une  
solution d'heptane contenant du trichlorosilane dans une  
quantité de 0,1 mole par litre d'heptane et 30 ml d'heptane  
dans une atmosphère d'azote puis la température est élevée  
20 jusqu'à 70°C. On ajoute alors dans le récipient au goutte  
à goutte par l'entonnoir 2,33 ml du composant organo-  
magnésien (i) soluble dans un hydrocarbure et 20 ml  
d'heptane sous agitation pendant 2 heures ; il en résulte  
une suspension blanche dans la solution de réaction. Puis  
25 on ajoute à la solution de réaction 27,7 ml d'une solution  
d'heptane contenant 5,7 mg de tétrachlorure de titane à  
une concentration en titane de 1,18 millimoles par litre  
d'heptane et la réaction se poursuit à 70°C pendant  
1 heure.

30 (III) Polymérisation de l'éthylène

Dans un autoclave de 1 litre, on charge 3,8 ml  
du composant (A) et 0,02 millimole de trioctyle aluminium  
avec 0,6 litre d'octane déshydraté et désaéré, puis  
10 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave.  
35 Tandis que la température de l'autoclave est maintenue à  
190°C, l'éthylène est introduit dans l'autoclave à une  
pression de  $4 \times 10^6$  Pa et la polymérisation se poursuit

pendant 50 minutes tandis que la pression totale est maintenue constante en ajoutant de l'éthylène additionnel. 46,5 g de polymère sont obtenus. L'efficacité du catalyseur est de 826 kg/g Ti, MI est égal à 7,2, FR est égal à 26,  
5 la densité est de 0,970 g/cm<sup>3</sup>, et le nombre de groupes vinyles est de 0,23 par 1.000 atomes de carbone.

Exemples 2 à 20

Les composants (A) sont préparés par réaction du composant organomagnésien (i) soluble dans un hydrocarbure 10 avec l'halogénure (ii) sous les conditions de réaction indiquées dans le tableau 1, puis en mettant en contact le produit obtenu avec le composé (iii) sous les conditions de réaction indiquées dans le tableau 1 de la même façon que celle décrite dans l'exemple 1. En utilisant 4 ml de 15 ces composants (A) et des composants organoaluminiques (B) comme il est indiqué dans le tableau 2 sous les conditions de réaction indiquées dans le tableau 2, la polymérisation de l'éthylène est menée sous des conditions de polymérisation indiquées dans le tableau 2 de la même façon que dans 20 l'exemple 1. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 1

Exemple N°	Composant organomagnésien (i)		Halogénure (ii) (millimoles)
	(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )Mg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	THF	
2		2,0	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiHCl <sub>2</sub> 2,2
3	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Mg(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	Diglym 0,5 2,0	HSiCl <sub>3</sub> 10,0
4	(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>1,5</sub> Mg(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>0,5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 0,06 2,0	HSiCl <sub>3</sub> 20,0
5	Zn <sub>0,6</sub> Mg(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>2,2</sub>	F(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 4,0 2,0	B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub> 10,0
6	Li <sub>0,1</sub> Mg(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>1,1</sub> (iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 8,0 2,0	SiCl <sub>4</sub> 80,0
7	Al <sub>10</sub> Mg(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>30</sub> (n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N 0,15 2,0	SiCl <sub>4</sub> 1,8
8	ZnMg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	DMF 0,1 2,0	B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub> 70,0
9	Al <sub>0,3</sub> Mg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>0,9</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	TMEDA 0,8 2,0	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiHCl <sub>2</sub> 3,0
10	(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>1,7</sub> Mg(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>0,3</sub>	[O] <sub>0,2</sub> 2,0	HSiCl <sub>3</sub> 4,0

Tableau 1 (suite)(1)

Exemple N°	(i)+(ii) Conditions de réaction		Composé (iii) de titane et/ou de vanadium	(i)+(ii)+(iii) Conditions de réaction	
	Température (°C)	Temps (heure)		(millimoles)	Concentration du titane plus vanadium (millimoles par litre de solvant)
2	30	2	TiCl <sub>2</sub> 0,133	1,33	60 2
3	40	10	TiCl <sub>3</sub> (O <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) 0,167	1,67	30 2
4	90	3	TiCl <sub>3</sub> (On-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) 0,0067	0,07	65 4
5	50	6	TiCl <sub>4</sub> +VOCl <sub>3</sub> 0,0063 0,0125	0,19	60 2
6	-20	10	Ti(O <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> 0,0067	0,07	40 3
7	70	3	TiBr <sub>4</sub> 0,071	0,71	60 5
8	-40	8	TiCl <sub>3</sub> (OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) 0,0054	0,05	100 2
9	70	1	TiCl <sub>4</sub> 0,0307	0,31	75 1
10	100	0,5	TiCl <sub>3,5</sub> (On-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>0,5</sub> 0,0235	0,24	85 5

Tableau 1 (suite)(2)

Exemple N°	Composant organomagnésien (1) (millimoles)	Halogénure (11) (millimoles)
11	$\text{Al}_{0,25}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0,75}(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_2[18\text{-"crown"-6}]_{0,3}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}_2$ 6,0
12	$\text{B}_{1,2}\text{Mg}(18\text{o-C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_{3,0}(\text{SC}_3\text{H}_7)_{0,4}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_{12}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 0,2
13	$\text{Al}_{0,5}\text{Mg}(\text{n-C}_6\text{H}_13)_{3,5}[\text{DABCO}]_{0,6}$	$\text{HSiCl}_3$ 1,0
14	$\text{Al}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{n-C}_7\text{H}_{15})_2[\text{CH}_3\text{CN}]_{0,05}$	$\text{SiCl}_5$ 12,0
15	$(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_{1,3}\text{Mg}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{0,7}(\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9)_8$	$\text{SnCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 30,0
16	$\text{B}_{0,8}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_4(\text{On-C}_3\text{H}_7)_{0,4}[\text{HMPA}]_{0,06}$	$\text{GeCl}_4$ 36,0
17	$\text{Al}_{0,4}\text{Mg}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})_{3,0}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_{0,2}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{1,2}$	$\text{HSiCl}_3$ 1,4
18	$\text{Be}_{1,1}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{4,2}[\text{DMSO}]_6$	$\text{SnCl}_4$ 140,0
19	$\text{Mg}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_{2,6}\text{Cl}_{0,4}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{0,4}$	$\text{HSiCl}_3$ 25,0
20	$\text{Al}_{0,7}\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{3,4}\text{Cl}_{0,7}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{1,4}$	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 80

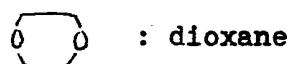
Tableau 1 (suite) (3)

Exemple N°	(i)+(ii) Conditions de réaction		Composé (iii) de titane et/ou de vanadium	Concentration du titane plus vanadium (millimoles par litre de solvant (°C))	(i)+(ii)+(iii) Conditions de réaction	
	Température (°C)	Temps (heure)			Tempéra- ture (°C)	Temps- ture (°C) (heure)
11	50	8	TiCl <sub>4</sub> +VOCl <sub>3</sub>	0,67	60	3
12	120	1,5	TiCl <sub>2</sub> (O <sub>1-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub></sub>	0,08	-10	4
13	0	20	TiCl <sub>4</sub> 0,0571	0,57	90	10
14	70	2	TiCl(O <sub>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub></sub>	1,33	120	2
15	90	4	TiCl <sub>3</sub> (O <sub>2-CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+VOCl<sub>2</sub></sub>	2,20	10	6
16	60	6	TiCl <sub>3</sub> (O <sub>1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub></sub>	1,38	60	2
17	60	5	TiCl <sub>4</sub> +VOCl <sub>3</sub>	1,00	0	15
18	110	1	Ti(O <sub>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub></sub>	2,38	60	1
19	60	2	TiCl <sub>4</sub> 0,06	0,63	90	2
20	90	1	TiCl <sub>4</sub> +VOCl <sub>3</sub>	1,40	70	5
			0,06 0,08			

Note Tableau 1 :

THF : tétrahydrofurane

DMF : diméthylformamide



DABC0 : 1,4-diazabicyclo 2,2,2 octane

DMSO : diméthyl-sulfoxyde

Diglym : diéthylène glycol diméthyl-éther

TMEDA : N,N,N', N'-tétraméthylènediamine

HMPA : hexaméthylphosphorique triamide .

**Tableau 2**  
**Conditions de Polymérisation**  
**Résultats de la polymérisation**

Exemple N°	Composé organoaluminium (millimoles)	B)			Résultats de la polymérisation		
		Température de polymérisation (°C)	Pression d'éthylène (10 <sup>6</sup> Pa)	H <sub>2</sub> (milli- moles)	Efficacité du cata- lyseur (kg/g (Ti+V))	MI	FR
2	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,053	210	3,0	15	772	2,6 25
3	Al(n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub>	0,040	190	3,0	15	729	2,6 33
4	Al(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	0,107	200	2,0	20	538	6,1 31
5	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,150	180	2,0	20	570	8,3 26
6	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2,5</sub> C <sup>1</sup> Cl <sub>0,5</sub>	0,214	160	4,0	30	538	4,2 22
7	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,012	170	3,5	10	375	0,5 38
8	Isoprényle d'aluminium	0,118	180	2,5	25	390	10,6 31
9	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,307	210	3,0	15	810	3,1 22
10	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0,141	230	4,0	15	615	25,3 35
11	Al(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0,107	190	1,5	20	693	0,9 33
12	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>1</sup>	0,161	170	2,0	25	370	8,7 25

Tableau 2 (suite)

Exemple N°	Composé organoaluminium (millimoles)	(B)	Conditions de polymérisation			Résultats de polymérisation		
			Température de polymérisation (°C)	Pression d'éthylène (MPa)	Efficacité du catalyseur (millimoles) (Kg/g (Ti+V))	Poly-éthylène MI	FR	
13	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	0,288	200	2,5	15	700	0,4	23
14	$\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{,7}$ $\text{OSiH(CH}_3)_2\text{, 0,3}$	3,19	160	3,5	30	372	1,2	34
15	Myrcényle d'aluminium	5,42	190	3,5	25	389	11,5	23
16	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,66	180	2,0	20	469	15,2	21
17	$\text{AlH}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2$	0,320	190	3,0	20	790	8,7	20
18	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{,6}$ $(\text{OC}_2\text{H}_5)_0\text{,4}$	0,038	200	4,0	30	359	3,5	24
19	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,250	200	4,0	20	485	6,3	39
20	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,364	200	4,0	20	329	1,4	27

Exemples 21 à 25

## (I) Synthèse du composant (A)

2 millimoles de  $\text{Al}_{0,2}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0,6}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$  sont mélangées avec un composé de siloxane comme il est indiqué dans le tableau 3 pour former un composant organomagnésien (i) soluble dans un hydrocarbure. Le composant (A) est préparé de la même manière que dans l'exemple 1 à l'exception près que le composant obtenu (i), l'halogénure (ii), le composé (iii) et les conditions de réaction sont comme indiqué dans le tableau 3.

## (II) Polymérisation de l'éthylène

En utilisant 2,5 ml du composant obtenu (A), le composant organoaluminium (B) et les conditions de polymérisation indiquées dans le tableau 4, la polymérisation de l'éthylène est menée de la même manière que dans l'exemple 1. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.

Tableau 2

N°	Donneur d'électrons Composé de siloxane	Halogénure (ii) (1)+(ii)+(iii)	Conditions de réaction	Composé (iii)	Concen- tration du titâ- ne plus vandomium (milli- moles par litre de solvant)		Tempé- rature (°C)	Temps (heure)
					Tempé- ratu- re	Temps		
21	Hexaméthyldisiloxane	HSiCl <sub>3</sub>	80 3,8	2 TiCl <sub>4</sub> 0,0855	0,86	70	1	
22	Méthylhydropoly- siloxane (viscosité *: 10)	(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )SiHCl <sub>2</sub>	70 3,0	2 TiCl <sub>4</sub> 0,0202	0,20	60	1	
23	Diméthylpoly- siloxane (viscosité *: 20)	HSiCl <sub>3</sub>	100 2,0	4 TiCl <sub>4</sub> +VCl <sub>4</sub> 0,072 0,12	1,92	90	3	
24	Dihydrotétraméthyl- disiloxane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> BCl	60 3,5	2 VCl <sub>4</sub> 0;0307	0,31	120	3	
25	Cyclique méthyl- hydrotétrasiloxane	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>3</sub>	40 5,0	6 TiCl <sub>3</sub> (On- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) 0,0114	0,11	100	2	
			0,8					

Note \*: centistokes

Tableau 4

N°	Exemple Composé ornagoaluminum (millimoles)	Conditions de polymérisation			Résultats de polymérisation		
		Température de polymé- risation (°C)	Pression d'éthy- lène (10 <sup>6</sup> Pa)	H <sub>2</sub> (milli- moles)	efficacité du cata- lyseur (kg/g(Ti+V))	Polyéthy- lène MI	FR
21	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,419	190	2,5	20	762	12,5
22	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,016	190	2,5	20	724	3,2
23	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,072	190	2,5	30	718	7,2
24	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,282	190	2,5	30	577	1,2
25	Al(1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ,5Cl <sub>0,5</sub>	0,153	180	3,0	40	546	32,6

Exemple 26

- De la même manière que dans l'exemple 1, 1,5 mole d'éthylène est polymérisée à 140°C à une pression d'éthylène de  $4 \times 10^6$  Pa en présence de 3 millimoles d'hydrogène en utilisant 2 ml du même composant (A) que dans l'exemple 1 et 0,03 millimole de trioctyle aluminium.
- Après que 80 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave et que la température est portée à 220°C, 1,2 mole d'éthylène est polymérisée à une pression de  $2 \times 10^6$  Pa. Il en résulte un polymère ayant un MI de 2,5 et un FR de 96.

Exemple 27

- Dans un autoclave d'un litre, on charge 2 ml du même composant (A) que dans l'exemple 1 et 0,03 millimole de tridécyle aluminium avec 0,2 litres d'hexane déshydraté et désaéré. Après que 5 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave, l'éthylène est ajouté à une pression de  $6 \times 10^6$  Pa et la température est élevée à 270°C, et la polymérisation de l'éthylène se poursuit pendant 10 minutes. Il en résulte 40 g de polymère ayant un MI de 9,2 et un FR de 27.

Exemples 28 à 37

- Un composant (A) est préparé de la même manière que dans l'exemple 1 à l'exception près que l'on utilise 2 millimoles de  $\text{Al}_{0,05}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,05}(\text{n-C}_4\text{H}_9)[\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_{0,3}$ , 1,8 millimoles de  $\text{SiHCH}_3$  et 0,125 millimole de  $\text{TiCl}_4$  à une concentration de titane de 1,25 millimole par litre de solvant de réaction.

- Dans un autoclave d'un litre, on charge 4 ml du composant obtenu (A) et 0,16 millimole de  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  avec 0,6 litre de méthylcyclohexane déshydraté et désaéré. Après que 10 millimoles d'hydrogène et une oléfine ou un polyène comme il est indiqué dans le tableau 5 sont introduits dans l'autoclave, la température est élevée comme il est indiqué dans le tableau 5, puis l'éthylène est ajouté sous une pression de  $3 \times 10^6$  Pa. Jusqu'à ce que 1,5 millimole d'éthylène soit polymérisée,

la copolymérisation de l'oléfine ou du polyène avec l'éthylène est poursuivie tandis que la pression totale est maintenue constante en ajoutant de l'éthylène additionnel. Les résultats sont indiqués dans le tableau 5.

Tableau 5

Exemple N°	$\alpha$ = oléfine ou polyène (millimoles)	Température de polymérisation (°C)	Produits		
			MI	FR	Densité (g/cm³)
28	Butène-1	100	200	2,5	27
29	Butène-1	200	160	8,7	26
30	Propylène	50	160	1,0	25
31	Hexène-1	70	190	1,6	29
32	Octène-1	500	190	9,7	28
33	4-méthylpentène-1	150	200	6,5	29
34	4-méthylpentène-1	200	170	14,2	26
35	Isobutène	1000	170	35,2	24
36	Butadiène	30	210	6,4	23
37	Isoprène	250	180	8,9	26
					0,937

Exemple Comparatif 1

## (I) Synthèse du composant (A)

L'oxygène et l'humidité présents dans un récipient de 250 ml équipé d'un entonnoir à goutte à goutte et d'un réfrigérant à reflux refroidi à l'eau sont purgés à l'azote, et le récipient est chargé de 50 ml d'une solution d'heptane contenant du trichlorosilane sous une atmosphère d'azote et la température est élevée jusqu'à 50°C. Puis on ajoute goutte à goutte dans le récipient par l'entonnoir 50 ml d'une solution d'heptane contenant 50 millimoles de  $\text{Al}_{0,17}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0,51}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{O},6$  à 50°C pendant 2 heures sous agitation. Il en résulte une solution de réaction avec une suspension blanche. Puis le solide blanc est séparé par filtration, lavé et séché. Dans une ampoule résistante à la pression purgée à l'azote, on charge 2 g du solide blanc obtenu et 30 ml de tétrachlorure de titane et ces substances sont maintenues en contact sous agitation pendant 2 heures à 130°C. Puis le composant solide obtenu est séparé. L'analyse permet de déterminer que le composant solide contient 2,6% en poids de titane.

## (II) Polymérisation de l'éthylène

La polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple 1 à l'exception près que l'on utilise 20 mg du composant solide obtenu et 0,4 millimole de triisobutyle aluminium et que la température de polymérisation est de 160°C. On obtient 102 g de polyéthylène. L'efficacité du catalyseur est de 197 kg/g Ti, MI est égal à 3,6, FR est égal à 29.

Exemple Comparatif 2

La polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple comparatif 1 à l'exception près que la température de polymérisation est de 190°C. On obtient 0,7 g de polyéthylène et l'efficacité du catalyseur est égale à 1,3 kg/g Ti.

Exemple Comparatif 3

## (I) Synthèse du composant (A)

La procédure de l'exemple 1 pour préparer le composant (A) est répétée à l'exception près que les 5,7 mg de tétrachlorure de titane sont remplacés par 380 mg de tétrachlorure de titane. Le rapport entre le nombre d'atomes de Mg et le nombre d'atomes de Ti est de 0,88.

## (II) Polymérisation de l'éthylène

La polymérisation de l'éthylène est menée de la même façon que dans l'exemple 1 à l'exception près que l'on utilise 5 ml du composant obtenu (A) et 0,3 millimole de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Une très faible quantité de polyéthylène est formée.

Exemples 38 à 42 et Exemple Comparatif 4

## (I) Synthèse du composant (A)

Un composant (A) est préparé de la même manière que dans l'exemple 1 à l'exception près que l'on utilise 2 millimoles de  $\text{Al}_{0,5}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{iso-C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}]_{0,2}$ , 2 millimoles de  $\text{HSiCl}_3$ , 0,10 millimole de  $\text{TiCl}_4$  et 20 0,08 millimole de  $\text{VOCl}_3$  à une concentration de titane de 0,8 millimole par litre de solution de réaction.

## (II) Polymérisation de l'éthylène

La polymérisation de l'éthylène est menée de la même façon que dans l'exemple 1 en utilisant 2 ml du composant (A) ci-dessus et  $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  dans une quantité indiquée dans le tableau 6. Les résultats sont indiqués dans le tableau 6.

Exemples 43 à 46

La polymérisation de l'éthylène est menée de la même façon que dans l'exemple 1 en utilisant 4 ml du même composant (A) que celui obtenu dans l'exemple 1 et un composant organométallique (B) comme il est indiqué dans le tableau 7. Les résultats sont indiqués dans le tableau 7.

Tableau 6

Exemple N°	Al( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (millimoles)	Résultats de la polymérisation		
		Température de polymérisation (°C)	Efficacité du catalyseur kg/g (Ti+V)	Polyéthylène MI FR
38	0,18	160	1206	5,9 22
39	2,16	190	865	12,5 28
40	0,11	190	1189	6,2 24
41	0,01	190	126	6,3 23
42	0,04	210	984	7,9 25
Exemple de comparaison				- - -
N° 4	0	190	8	- - -

Tableau 7

Exemple Composé organométallique		Résultats de la polymérisation		
N°	(millimoles)	Efficacité du catalyseur (kg/g Ti)	Polyéthylène MI	FR
43	$B(C_2H_5)_2,8Cl_{0,2}$ 1,0	431	6,3	26
44	$Al_{0,2}Mg(n-C_4H_9)_{2,6}$ 0,5	687	0,9	32
45	$Zn(n-C_4H_9)_2$ 0,8	504	1,9	32
46	$Zn_{0,5}Mg(C_2H_5)_2(n-C_4H_9)$ 0,1	695	9,8	31

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

## R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact l'oléfine en phase liquide à une température comprise entre 5 120 et 320°C avec un catalyseur comprenant un composant (A) et un composant organométallique (B), le composant (A) étant produit par réaction d'un composant organomagnésien (i) soluble dans un hydrocarbure de formule,



où  $\alpha$ , p, q, r et s représentent des nombres égaux ou supérieurs à 0 indépendamment,

t représente un nombre supérieur à 0,

15 
$$p + q + r + s = m\alpha + 2,$$

$$0 \leq (r + s)/(\alpha + 1) \leq 2$$

m est la valence de M,

M est un métal du 1er au 3ème groupes de la Table Périodique,

20  $R^1$  et  $R^2$  représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 20 atomes de carbone,

$X^1$  et  $X^2$  représentent soit un atome d'hydrogène, ou un atome d'halogène, ou un groupe organique électronégatif contenant O, N ou S,

25 D est un donneur d'électrons,

avec un halogénure (ii) de bore, de silicium, de germanium, d'étain, de phosphore, d'antimoine, de bismuth ou de zinc, et à mettre en contact le produit obtenu par réaction de (i) avec (ii), avec un composé (iii) de titane et/ou de

30 vanadium avec une concentration en titane plus vanadium d'au plus 2 moles par litre de solvant inerte de réaction, le rapport entre le nombre d'atomes de Mg et le nombre d'atomes (Ti+V) dans (A) étant compris entre 3 et 500.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M dans le composant organomagnésien (i) du composant (A) est du lithium, du beryllium, du bore, de l'aluminium ou du zinc.

5 3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que M dans le composant organomagnésien (i) du composant (A) est de l'aluminium.

10 4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu' $\alpha$  dans le composant organomagnésien (i) est tel que  $0 \leq \alpha \leq 1,5$ .

5.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu' $\alpha$  dans le composant organomagnésien (i) est tel que  $0 < \alpha \leq 1$ .

15 6.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $X^1$  et  $X^2$  dans le composant organomagnésien (i) représentent indépendamment  $OR^3$ ,  $OSiR^4R^5R^6$ ,  $NR^7R^8$  ou  $SR^9$  où  $R^3$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  et  $R^9$  représentent indépendamment des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 15 atomes de carbone et  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$  représentent indépendamment soit un atome d'hydrogène 20 ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 15 atomes de carbone.

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que  $X^1$  et  $X^2$  dans le composant organomagnésien (i) représentent indépendamment  $OR^3$ .

25 8.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que  $X^1$  et  $X^2$  dans le composant organomagnésien (i) représentent indépendamment  $OSiR^4R^5R^6$ .

9.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins  $X^1$  ou  $X^2$  est un atome d'halogène et que la quantité de  $X^1$  et  $X^2$  est telle que  $(r+s)/(\alpha+1) \leq 1$ .

30 10.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le donneur d'électrons représenté par D est un composé organique donneur d'électrons contenant O, N, S ou P.

35 11.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé organique donneur d'électrons est un éther, un siloxane, une amine tertiaire, un nitrile, un

amide, une pyridine, un thioéther, un sulfoxyde ou une phosphine.

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que composé organique donneur d'électrons est un  
5 éther.

13.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le composé organique donneur d'électrons est un siloxane.

14.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé  
10 en ce que le composé organique donneur d'électrons est une amine.

15.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que t dans le composant organomagnésien (i) est compris entre 0,05 et 10.

16.- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que t dans le composant organomagnésien (i) est compris entre 0,2 et 2.

17.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que t dans le composant organomagnésien (i) est  
20 tel que  $t/(r + s) \geq 1$ .

18.- Procédé selon l'une des revendications précédentes , caractérisé en ce que l'halogénure (ii) est un chlorure de bore, de silicium ou de germanium.

19.- Procédé selon la revendication 18, caractérisé  
25 en ce que l'halogénure (ii) est un chlorosilane.

20.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé (iii) de titane et/ou de vanadium contient au moins un atome de chlore.

30 21.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction entre le composant (i) et l'halogénure (ii) est menée à une température comprise entre -50°C et 150°C.

35 22.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'halogénure(ii) au composant (i) est compris entre 0,01 et 100.

23.- Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'halogénure (ii) et le composant (i) est compris entre 0,1 et 20.

24.- Procédé selon l'une des revendications 5 précédentes, caractérisé en ce que le contact entre le produit de réaction de (i) + (ii) et le composé (iii) de titane et/ou de vanadium est mené à une température comprise entre -50°C et 150°C.

25.- Procédé selon la revendication 24, caractérisé 10 en ce que le contact entre le produit de réaction de (i) + (ii) et le composé (iii) de titane ou le composé (iii) de titane plus le composé de vanadium est mené à une température comprise entre 0 et 95°C.

26.- Procédé selon l'une des revendications 15 précédentes, caractérisé en ce que le rapport du nombre d'atomes de Mg et du nombre d'atomes de (Ti+V) dans le composant (A) est compris entre 5 et 200.

27.- Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le rapport du nombre d'atomes de Mg et le nombre 20 d'atomes de (Ti + V) dans le composant (A) est compris entre 10 et 100.

28.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le produit de réaction du composant (i) et de l'halogénure (ii) est mis en 25 contact avec le composé (iii) de titane et/ou de vanadium à une concentration de titane plus vanadium comprise entre 0,01 millimole et 900 millimoles par litre de solvant de réaction inerte.

29.- Procédé selon l'une des revendications 30 précédentes, caractérisé en ce que le composant organo-métallique (B) est un composé organoaluminium , organo-boré , organozincique ou organomagnésien.

30.- Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le composant organométallique (B) est un composé 35 organoaluminium.

31.- Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que le composé organométallique est un

trialcoylaluminium, un halogénure d'alcoylaluminium, un alcoxyde d'alcoylaluminium, un siloxyde d'alcoylaluminium et un produit de réaction d'un trialcoylaluminium et d'un diène conjugué.

5 32.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé organométallique (B) à (Ti + V) dans le composant (A) est compris entre 3 et 1.000.

10 33.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l' $\alpha$ -oléfine est l'éthylène.

15 34.- Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que la polymérisation de l'éthylène est menée à une pression partielle d'éthylène comprise entre 1 et  $25 \times 10^6$  Pa à une température de polymérisation comprise entre 150 et 300°C.

20 35.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer la copolymérisation de l'éthylène avec une  $\alpha$ -oléfine autre que l'éthylène ou un polyène.

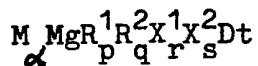
36.- Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que l' $\alpha$ -oléfine autre que l'éthylène est une  $\alpha$ -oléfine possédant de 3 à 20 atomes de carbone.

25 37.- Procédé selon la revendication 36, caractérisé en ce que le polyène est du butadiène ou de l'isoprène.

38.- Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que le rapport molaire de l' $\alpha$ -oléfine ou du polyène à l'éthylène est au plus de 5.

30 39.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine est menée dans une pluralité de zones de polymérisation.

35 40.- Catalyseur utilisé dans la polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine comprenant un composant (A) et un composant organométallique (B), le composant (A) étant produit par réaction d'un composant organomagnésien (i) soluble dans un hydrocarbure de formule,



où  $\alpha$ , p, q, r et s représentent des nombres égaux supérieurs à 0 indépendamment,

5 t représente un nombre supérieur à 0,

$$p + q + r + s = m\alpha + 2,$$

$$0 \leq (r + s)/(\alpha + 1) < 2,$$

m est la valence de M,

M est un métal du 1er au 3ème groupes de la Table

10 Périodique,

$R^1$  et  $R^2$  représentent des groupes hydrocarbonés

ayant de 1 à 20 atomes de carbone,

15  $X^1$  et  $X^2$  représentent soit un atome d'hydrogène, ou un atome d'halogène, ou un groupe organique électronégatif contenant O, N ou S,

D est un donneur d'électrons,

avec un halogénure (ii) de bore, de silicium, de germanium, d'étain, de phosphore, d'antimoine, de bismuth ou de zinc, et à mettre en contact le produit obtenu par réaction de

20 (i) avec (ii), avec un composé (iii) de titane et/ou de vanadium avec une concentration en titane plus vanadium d'au plus 2 moles par litre de solvant inert de réaction, le rapport entre le nombre d'atomes de Mg et le nombre d'atomes (Ti + V) dans (A) étant compris entre 3 et 500.