



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012364A3

NUMERO DE DEPOT : 09800921

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 03 Octobre 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Décembre 1998 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION D'UNE COMPOSITION CATALYTIQUE POUR LA POLYMERISATION DES ALPHA-OLEFINES, COMPOSITION CATALYTIQUE OBTENUE ET PROCEDE DE POLYMERISATION UTILISANT UNE TELLE COMPOSITION CATALYTIQUE

INVENTEUR(S) : Francois Philippe, rue de Nivelles, B-1490 Court-Saint-Etienne-Faux (BE);Bettonville Serge, rue Louis Renard 17, <b-4367 Crisnee (BE);Marchand Dominique, avenue des Peupliers 63, B4671 Saive (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Octobre 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. VUYES
Ministère des Affaires Economiques

Procédé pour la préparation d'une composition catalytique pour la polymérisation des alpha-oléfinés, composition catalytique obtenue et procédé de polymérisation utilisant une telle composition catalytique

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'une composition catalytique pour la polymérisation des alpha-oléfinés et la composition catalytique ainsi obtenue. Elle concerne également un procédé de polymérisation des alpha-oléfinés au moyen d'une telle composition catalytique et plus particulièrement un procédé pour la polymérisation du propylène et de l'éthylène.

Il est connu de polymériser, avec de hauts rendements, les alpha-oléfinés au moyen de catalyseur contenant un composé de métal de transition contenant au moins un radical cyclopentadiényle pouvant être substitué et un activateur choisi parmi les aluminoxanes et les agents ionisants. Toutefois, de tels catalyseurs conduisent à la production de polymères de médiocre morphologie et il s'avère indispensable de les supporter sur des particules poreuses. Les supports les plus utilisés sont les supports inorganiques tels que plus particulièrement les silices. Toutefois, ces composés, s'ils permettent le support efficace des constituants du catalyseur, présentent le désavantage de conduire à la formation de polymères contenant des quantités non négligeables de composés inorganiques, appelés généralement cendres, qui diminuent les performances des polymères et plus particulièrement leur processabilité et l'aspect de surface des produits obtenus. En outre, on constate une diminution parfois très importante de la productivité des espèces actives.

L'utilisation de support polymère et plus particulièrement de supports de polyoléfinés permet de résoudre partiellement ces problèmes. En effet, un tel support étant compatible avec le polymère final, il conduit, in fine, à des polymères dont la teneur en cendres est particulièrement faible (US-A-5 556 893 - SOLVAY). Toutefois, ces supports étant particulièrement inertes vis-à-vis des espèces actives, ils ne permettent qu'un accrochage partiel de ces dernières. De ce fait, le rendement de la réaction de préparation est faible, ce qui conduit à des procédés économiquement moins rentables. En outre, on observe, en cours de polymérisation, des espèces actives libres qui conduisent

à la formation de fines particules de polymères qui perturbent la polymérisation et rendent le polymère final plus difficilement manipulable.

Ces divers phénomènes expliquent un rendement plus faible de la réaction de préparation des catalyseurs qui est économiquement pénalisant.

5 On a tenté de remédier à ce problème en utilisant des supports de porosité particulière et en soumettant le catalyseur ainsi obtenu à une prépolymérisation en phase gazeuse (EP 598543). Toutefois, le rendement de la réaction de préparation du catalyseur reste insuffisant et il est difficile d'éviter la formation d'agglomérats et de blocs lors de la prépolymérisation en
10 phase gazeuse. Par ailleurs, la réaction de prépolymérisation qui implique la formation de relativement faibles quantités de prépolymère sur un support particulière est difficile à mettre en œuvre en phase gazeuse.

On a maintenant trouvé un procédé de préparation de solide catalytique ne présentant pas de tels désavantages.

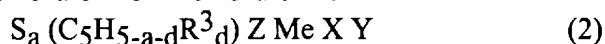
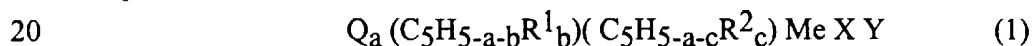
15 A cet effet, la présente invention concerne un procédé pour la préparation d'une composition catalytique pour la polymérisation des alpha-oléfinés dans lequel un catalyseur comprenant un composé d'un métal de transition (i) des groupes 4 à 6 du Tableau Périodique contenant au moins un ligand cyclopentadiénique pouvant être substitué et un activateur (ii) choisi
20 parmi les aluminoxanes et les agents ionisants supportés sur un support (iii) constitué de particules poreuses de polyoléfine(s) est soumis à une polymérisation préliminaire au cours de laquelle il est mis en contact avec une alpha-oléfine, dans des conditions polymérisantes, dans un diluant dont la viscosité cinématique, mesurée à 20 °C, est de 0,5 à 3000 cSt (centistokes)
25 (de 0,5 à 3000 mm²/s) de manière à former de 0,01 à 50 g de polyoléfine par g de catalyseur contenant les composés (i), (ii) et (iii). De préférence, le diluant mis en œuvre lors de l'étape de polymérisation préliminaire a une viscosité cinématique d'au moins 2 et plus particulièrement d'au moins 5 cSt (mm²/s). Des diluants dont la viscosité cinématique est d'au plus 1000 et plus
30 particulièrement d'au plus 500 cSt (mm²/s) conviennent bien. Le diluant est en outre le plus souvent choisi parmi les huiles minérales. Par huiles minérales, on entend désigner les produits possédant la viscosité cinématique décrite ci-avant et qui sont d'origine minérale. Ces huiles peuvent être par exemple des huiles légères, moyennes ou lourdes provenant de la distillation
35 des goudrons de houille ou encore des huiles obtenues au cours de la distillation fractionnée du pétrole. Ces dernières sont particulièrement

préférées et, parmi elles, les huiles qui sont des mélanges d'hydrocarbures distillant de 225 à 400 °C environ. Des exemples typiques de ces huiles sont les huiles ONDINA ® 15 à 68 commercialisées par SHELL ou leurs équivalents. On obtient de particulièrement bons résultats lorsque le diluant ne solubilise pas les composés (i). Par diluant ne solubilisant pas le composé (i), on entend des diluants dans lesquels, en fin de polymérisation préliminaire, la concentration maximale de ce composé, dans les conditions normales de pression et de température, n'excède pas 100 ppm, de préférence pas 5 ppm.

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

Les catalyseurs selon la présente invention sont obtenus en supportant le composé de métal de transition (i) et l'activateur (ii) sur le support (iii). Il va de soi que des constituants différents des composés (i) et (ii) peuvent être supportés sur le support (iii). De même, plusieurs composés (i) et/ou (ii) peuvent être supportés sur un même support.

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



dans lesquelles

- Q représente un groupe de liaison qui assure la réticulation des deux ligands cyclopentadiéniques,
- S représente un groupe de liaison qui assure la réticulation du ligand cyclopentadiénique et du groupe Z,
- a vaut 0 ou 1,
- b, c et d sont des nombres entiers satisfaisant aux conditions $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$ et $0 \leq d \leq 5$ quand a vaut 0 et $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$ et $0 \leq d \leq 4$ quand a vaut 1,
- R^1 , R^2 et R^3 sont chacun des radicaux hydrocarbonés contenant de 1 à 20 atomes de carbone pouvant être reliés au ligand cyclopentadiénique sous la forme d'un radical monovalent ou pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle adjacent au cycle cyclopentadiénique, des atomes d'halogène, des groupes alcoxy ayant de 1 à 12 atomes de carbone, des groupes hydrocarbonés contenant du silicium de formule $-Si(R')(R'')(R''')$, des groupes hydrocarbonés phosphorés de formule

- P(R')(R''), des groupes hydrocarbonés azotés de formule -N(R')(R'') ou des groupes hydrocarbonés contenant du bore de formule -B(R')(R'') dans lesquelles R', R'' et R''' représentent des groupes hydrocarbonés contenant de 1 à 24 atomes de carbone pour autant que quand b, c ou d vaut 2 ou plus et/ou qu'il existe une pluralité de radicaux R¹, R² ou R³, ces derniers peuvent être identiques ou différents,
- Me est un métal de transition des groupes 4 à 6 du Tableau Périodique,
 - Z est un oxygène, un soufre, un groupe alcoxy ou thioalcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné azoté ou phosphoré ayant de 1 à 40 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 20 atomes de carbone, pour autant qu'une liaison du groupe Z soit liée au groupe S quand a vaut 1, et
 - X et Y, identiques ou différents, sont chacun un hydrogène, un halogène, un groupe hydrocarboné, un groupe alcoxy, un groupe amino, un groupe hydrocarboné phosphoré ou un groupe hydrocarboné contenant du silicium ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

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

- Q est un radical alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone pouvant être substitués par des groupements alkyle ou aryle contenant de 1 à 10 atomes de carbone, un dialkylgermanium ou un dialkylsilicium contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- a vaut 0 ou 1,
- R¹ et R² sont des radicaux alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, plusieurs radicaux R¹ et/ou plusieurs radicaux R² pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle contenant de 4 à 8 atomes de carbones,
- Me est le zirconium, l'hafnium ou le titane,
- X et Y sont des halogènes ou des groupes hydrocarbonés choisis parmi les alkyles, les aryles et les alkényles contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

A titre d'exemples particulièrement préférés de ces composés, on peut citer les composés de formule (1) dans laquelle Q est choisi parmi les diméthyl et diphenyl silyl et les méthylène et éthylène substitués par des groupes alkyle ou aryle contenant de 1 à 8 atomes de carbone. Des composés de formule (1) qui conviennent particulièrement bien sont les composés dans lesquels les radicaux (C₅H_{5-a-b}R¹_b) et (C₅H_{5-a-c}R²_c) sont choisis parmi les

groupements cyclopentadiényle, indényle et fluorényle pouvant être substitués.

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

- a vaut 1,
- 5 - S est un radical alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone pouvant être substitués par des groupements alkyle ou aryle contenant de 1 à 10 atomes de carbone, un dialkylgermanium ou un dialkylsilicium contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- R^3 est un radical alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle ou
10 arylalkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, deux radicaux R^3 pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle contenant de 4 à 8 atomes de carbones,
- Me est le zirconium, l'hafnium ou le titane,
- X et Y sont des halogènes ou des groupes hydrocarbonés choisis parmi les
15 alkyles, les aryles et les alkényles.

Des composés (i) de formule (2) donnant de bons résultats sont les composés dans lesquels le substituant ($C_5H_{5-a-d}R^3_d$) est un substituant cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle pouvant être substitué et Z est un groupement amino.

- 20 L'activateur (ii) est choisi parmi les aluminoxanes et les agents ionisants. Par aluminoxanes on entend les composés répondant aux formules $R_2Al - (AlR - O)_n - AlR_2$ et $(-AlR - O -)_{n+2}$ dans lesquelles n est un nombre de 1 à 40 et R est un groupe alkyle ou aryle contenant de 1 à 12 atomes de carbone. Les composés préférés de ce type sont les méthyl-, éthyl- ou isobutylaluminoxanes.

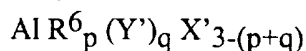
- 25 Par agents ionisants, on entend désigner les composés comprenant une première partie qui présente les propriétés d'un acide de Lewis et qui est capable d'ioniser le composé cyclopentadiénique et une deuxième partie, qui est inerte vis-à-vis du composé cyclopentadiénique ionisé et qui est capable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

- 35 Les activateurs préférés selon la présente invention sont les aluminoxanes.

Le support (iii) utilisable selon la présente invention est constitué de particules poreuses de polyoléfine(s). Par polyoléfines, on entend les polymères dérivés des alpha-oléfines définies ci-avant ou les copolymères de ces alpha-oléfines entre elles ou avec des dioléfines comprenant de 4 à 18 atomes de carbone. Les supports préférés selon la présente invention sont des homo ou copolymères de l'éthylène et du propylène. Les particules de polyoléfines utilisables comme support ont le plus souvent un diamètre moyen 5 à 500 µm. De préférence le diamètre moyen est supérieur ou égal à 8 µm et plus particulièrement supérieur ou égal à 15 µm. Les particules dont le diamètre moyen est inférieur ou égal à 200 µm et plus particulièrement inférieur ou égal à 150 µm donnent de bons résultats.

Le volume poreux des particules de support est également une caractéristique importante. Le plus souvent, les particules de polyoléfines utilisées comme support présentent un volume poreux généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 Å (10^{-10} m) d'au moins 0,2 cm³/g. Des volumes poreux d'au moins 0,3 cm³/g et de préférence d'au moins 0,5 cm³/g donnent de bons résultats.

Les supports (iii) utilisés préférentiellement selon la présente invention sont décrits dans le brevet US-A-5 556 893 dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description. Ces supports préférés sont obtenus par polymérisation d'une ou plusieurs alpha-oléfines au moyen d'un solide à base de trichlorure de titane particulier préparé selon un procédé comprenant la mise en contact de tétrachlorure de titane (TiCl₄), prétraité par un composé électro-donneur, avec une composition organoaluminique correspondant à la formule générale



dans laquelle

- R⁶ représente un radical hydrocarboné de préférence choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou branchés contenant de 2 à 8 atomes de carbone,
- Y' représente un groupement choisi parmi -OR⁴, -SR⁴ et -NR⁴R⁵ dans lequel R⁴ et R⁵ représentent chacun un radical hydrocarboné contenant de 1 à 35 atomes de carbone ou un atome d'hydrogène;
- X' représente un halogène;
- p est un nombre quelconque tel que $0 < p \leq 2,5$;
- q est un nombre quelconque tel que $0,5 < q < 3$, la somme (p+q) étant telle que $0,5 < (p+q) \leq 3$

de manière à obtenir un matériau liquide qui est ensuite soumis à un traitement thermique réalisé en présence d'un agent halogéné.

La réaction de polymérisation est généralement réalisée dans des conditions telles qu'il se forme de 5 à 3000 g, de préférence de 15 à 500 g polymère par g de composé catalytique à base de trichlorure de titane.

De tels supports présentent l'avantage d'avoir la morphologie souhaitée sans devoir subir de traitement(s) ultérieur(s). Particulièrement économiques, ils possèdent simultanément une porosité et une résistance mécanique à l'abrasion très élevées qui permet leur utilisation dans les réacteurs munis des agitateurs définis ci-après. Soumis aux mêmes conditions, les supports de l'art antérieur et plus particulièrement les supports de silice ne conservent pas leur morphologie.

Les quantités respectives des composés (i), (ii) et (iii) dans le catalyseur ne sont pas critiques. Le plus souvent, le catalyseur contient de 0,0001 à 0,5 g de composé (i) par gramme de support (iii). De préférence la concentration en composé (i) est d'au moins 0,0005 et plus particulièrement d'au moins 0,001 g par gramme de support (iii). Des quantités de composé (i) inférieures ou égales à 0,3 et préférentiellement inférieures ou égales à 0,1 g par gramme de support donnent de bons résultats.

La quantité de composé d'activateur (ii) dépend du type d'activateur utilisé. Lorsque l'activateur (ii) est un aluminosilicate, la quantité d'activateur (ii) est le plus souvent telle que le rapport atomique entre l'aluminium de l'aluminosilicate et le métal du composé (i) est de 20 à 5000. De préférence ce rapport est d'au moins 50, plus particulièrement d'au moins 100. On obtient de bons résultats lorsque ce rapport est d'au moins 200. Le plus souvent, l'activateur (ii) est mis en œuvre dans des quantités telles que le rapport atomique aluminium / métal est d'au plus 2000 et plus particulièrement d'au plus 1500. Des rapports d'au plus 1000 donnent de bons résultats. Lorsque l'activateur (ii) est un agent ionisant, le composé de métal de transition (i) est le plus souvent présent dans des quantités telles que le rapport molaire entre l'activateur (ii) et le composé (i) est de 0,05 à 50. De préférence ce rapport est d'au moins 0,1 et plus particulièrement d'au plus 20. Des rapports d'au plus 10 donnent de particulièrement bons résultats.

L'alpha-oléfine mise en œuvre au cours de l'étape de polymérisation préliminaire est avantageusement choisie parmi les alpha-oléfines contenant de 2 à 4 atomes de carbone. L'éthylène et le propylène conviennent

particulièrement bien. La quantité de polymère formée lors de l'étape de polymérisation préliminaire est le plus souvent d'au moins 0,05 et plus particulièrement d'au moins 0,1 g de polyoléfine par g de catalyseur contenant les composés (i), (ii) et (iii). On obtient de bons résultats lorsque cette quantité

5 est inférieure ou égale à 30 g, de préférence d'au plus 10 g par g de catalyseur contenant les composés (i), (ii) et (iii).

Dans cette étape de polymérisation préliminaire, le monomère est le plus souvent mis en œuvre à une pression partielle d'environ 0,1 à environ 10 kg/cm². Cette pression partielle est ensuite maintenue constante par

10 introduction de monomère jusqu'à ce qu'on ait polymérisé la quantité souhaitée de monomère. De préférence la pression partielle de monomère est supérieure ou égale à environ 0,2 kg/cm² et plus particulièrement supérieure ou égale à environ 0,5 kg/cm². Le plus souvent cette pression partielle est inférieure ou égale à 5 kg/cm² et plus particulièrement inférieure ou égale à 3

15 kg/cm². La durée de la polymérisation préliminaire peut varier d'environ 1 minute à environ 15 heures, des durées d'environ 5 minutes à environ 5 heures étant plus couramment utilisées. La température de la polymérisation préliminaire est le plus souvent d'environ 0 à environ 100 °C, plus particulièrement d'environ 10 à environ 85 °C. Il peut également s'avérer

20 avantageux d'introduire lors de la polymérisation préliminaire un agent connu de régulation de la masse moléculaire des polymères tel que par exemple l'hydrogène. Dans certain cas également, plus d'une alpha-oléfine sont mises en œuvre. On préfère toutefois ne mettre en œuvre qu'une alpha-oléfine à la polymérisation préliminaire.

25 Le catalyseur mis en œuvre à l'étape de polymérisation préliminaire peut être préparé par n'importe quel procédé connu en soi. A titre d'exemple de tels procédés, on peut citer un procédé dans lequel les composés (i) et (ii) sont dissous dans un solvant qui est ensuite évaporé en présence du support (iii) ou dans lequel les composés (i) et (ii) sont dissous dans un solvant de

30 manière à obtenir une solution proche de la saturation à laquelle on ajoute les particules de support (iii) en une quantité telle que la totalité de la solution puisse être supportée.

Selon un procédé particulièrement préféré, les particules de support sont mises en contact avec une solution contenant l'activateur (ii) pour obtenir

35 une suspension qui est ensuite évaporée dans un réacteur muni d'un agitateur comprenant un élément de raclage qui épouse les parois du réacteur de telle

manière que la distance entre les bords de cet élément les plus proches des parois du réacteur et lesdites parois soit de 2 à 200 fois le diamètre moyen des particules du support. De préférence cette distance est d'au moins 4 fois et plus particulièrement d'au moins 10 fois le diamètre moyen des particules de support. Une distance d'au plus 100 fois et de préférence d'au plus 50 fois le diamètre moyen des particules donne de bons résultats. Une distance d'au plus 30 fois le diamètre moyen des particules convient bien.

Dans ce procédé, il est préférable que, lorsque l'agitateur est en mouvement, les bords de l'élément de raclage les plus proches des parois du réacteur épousent plus de 50 %, de préférence plus de 60% et plus particulièrement plus de 70% de la surface du réacteur en contact avec la suspension. L'utilisation d'un tel agitateur lors de l'évaporation du solvant empêche le croûtage des particules sur les parois du réacteur. Un tel croûtage étant principalement observé lorsque l'activateur (ii) est un composé aluminosilicé, l'utilisation de l'agitateur décrit ci-avant est particulièrement favorable lorsque l'activateur (ii) est choisi parmi ces composés. La géométrie de l'élément de raclage n'est pas critique pour autant qu'elle satisfasse les conditions décrites ci-avant. On préfère toutefois que l'élément de raclage ait la forme d'une ancre épousant les parois du réacteur. Il est également favorable que l'agitateur comprenne un ou plusieurs éléments assurant une homogénéisation efficace de la suspension en cours d'évaporation. De tels éléments sont favorablement constitués de plaques attachées à l'axe de l'agitateur. Dans certains cas, et plus particulièrement lorsque la quantité de suspension à évaporer est importante, ces plaques peuvent présenter un angle généralement compris entre 25 et 155 ° avec l'axe de l'agitateur.

Dans ce procédé, la vitesse de rotation de l'agitateur n'est pas critique. On préfère toutefois qu'elle soit supérieure ou égale à 5 de préférence supérieure ou égale à 10 tr/min. Des vitesses d'agitation inférieures ou égales à 400 et de préférence d'au plus 250 tr/min conviennent bien.

La solution contenant l'activateur (ii) est généralement préparée à partir d'hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques liquides pouvant être halogénés ou d'hydrocarbures aromatiques liquides. A titres d'exemples préférés de ces solvants, on peut citer le benzène, le toluène, le xylène, l'hexane, l'heptane, l'octane, la décaline, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le chloropropane et le chlorobenzène. La concentration de l'activateur (ii) dans la solution n'est généralement pas critique. Le plus

souvent, l'activateur (ii) est présent à une concentration de 0,1 à 60 % en poids par rapport au poids total de solvant. De préférence, la concentration minimale d'activateur est d'au moins 1 % et plus particulièrement d'au moins 3 % en poids par rapport au poids total de solvant. Cette concentration est en outre le plus souvent inférieure ou égale à 50 % en poids par rapport au poids de solvant. Des concentrations inférieures ou égales à 30 % en poids donnent de particulièrement bons résultats. La quantité de support mise en œuvre à cette étape dépend de la quantité d'activateur (ii) que l'on veut déposer sur le support et de la porosité dudit support. Le plus souvent, la quantité de support est de 0,5 à 60 % en poids par rapport au poids de solvant. De préférence, cette quantité est d'au moins 2 % en poids et plus particulièrement d'au moins 5 % en poids par rapport au poids de solvant. Une quantité d'au plus 50 % en poids et plus particulièrement d'au plus 30 % en poids convient bien.

L'évaporation du solvant peut se faire selon toutes les méthodes connues à cet effet telles que par exemple l'évaporation sous pression réduite, l'entraînement avec un gaz, l'évaporation sous l'action de la chaleur ou encore la combinaison de ces différents moyens. Les conditions de pression, de température et de durée dépendent du procédé utilisé. Le solvant est le plus souvent évaporé jusqu'à ce que sa concentration dans le catalyseur soit inférieure ou égale à 2 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 1 % en poids, par rapport au poids de support.

Le composé (i) de métal de transition peut être introduit dans la suspension décrite ci-avant. Il peut également avoir été incorporé au support avant sa mise en œuvre. Enfin, il peut être mis en contact avec les particules de support comprenant l'activateur (ii). Le procédé qui donne les meilleurs résultats comprend la préparation d'une solution contenant le composé de métal de transition (i) et l'activateur (ii) à laquelle on ajoute le support (iii) de manière à former une suspension qui est ensuite évaporée.

Le composé (i) est généralement mis en œuvre en quantité telle que les quantités respectives des composés (i) et (ii) et (iii) décrites ci-avant soient satisfaites.

Le rendement de ce procédé de préparation de catalyseur est particulièrement élevé. On observe en effet que ce procédé permet d'obtenir une poudre sèche de bonne coulabilité avec un rendement d'au moins 90 % et plus particulièrement au moins 95 % des composés mis en œuvre. En outre, on remarque que plus de 90 %, le plus souvent plus de 95 %, plus

particulièrement plus de 98 % du composé (i) mis en œuvre sont incorporés dans le support (iii). On remarque également de manière étonnante que plus de 85 % en poids, généralement plus de 90 % en poids et plus particulièrement plus de 95 % en poids d'activateur (ii) mis en œuvre sont
5 incorporés dans le support (iii).

Les particules de catalyseur présentent la même morphologie que les supports qui lui ont donné naissance.

Un procédé de préparation particulier selon la présente invention comprend la mise en contact du support (iii) avec une solution contenant le
10 composé de métal de transition (i) et l'activateur (ii) de manière à obtenir une suspension qui est ensuite évaporée dans un réacteur muni d'un agitateur comprenant un élément de raclage qui épouse les parois du réacteur de telle manière que la distance entre les bords de cet élément les plus proches des parois du réacteur et lesdites parois soit de 4 à 50 fois le diamètre moyen du
15 support, ledit agitateur comprenant également un élément assurant l'homogénéisation de la suspension, pour obtenir un solide pulvérulent qui est ensuite soumis à une polymérisation préliminaire au cours de laquelle il est mis en contact avec une alpha-oléfine contenant de 2 à 4 atomes de carbone dans une huile minérale ayant une viscosité cinématique de 10 à 300 cSt
20 (mm^2/s) pour former de 0,1 à 20 g de polyoléfine par g de catalyseur contenant les composés (i), (ii) et (iii).

Les compositions catalytiques ainsi obtenues, qui font également l'objet de la présente invention, sont avantageusement utilisées pour la polymérisation des alpha-oléfines telles quelles (c'est-à-dire sous la forme de
25 la suspension ayant subi la polymérisation préliminaire) ou après élimination partielle ou totale du diluant. Elles peuvent également être mises en œuvre après avoir été lavées par un diluant hydrocarboné inerte choisi préférentiellement parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques liquides tels que les alcanes, isoalcanes, cycloalcanes liquides, le
30 benzène et le toluène.

Elles présentent l'avantage d'avoir une activité particulièrement élevée. En effet, on observe de manière étonnante que ces compositions catalytiques ont une activité très proche et même souvent égale à celle obtenue en ne supportant pas les composés (i) et (ii). Par ailleurs, l'utilisation
35 de ces compositions catalytiques permet l'obtention de polymères ayant une très belle morphologie et dont le taux de fines particules (particules ayant un

diamètre inférieur ou égal à 100 μm) est très faible, le plus souvent inférieur à 0,5 % en poids et plus particulièrement inférieur à 0,1 % en poids par rapport au poids total de polymère. On obtient un tel taux de fines même lorsque le rendement de la réaction de polymérisation permet d'obtenir un polymère
5 contenant moins de 0,2 ppm de métal de transition.

La présente invention concerne enfin un procédé d'homo et/ou de copolymérisation des alpha-oléfines dans lequel on met en contact, dans des conditions polymérisantes, une ou plusieurs alpha-oléfines avec la composition catalytique décrit ci-avant. Le procédé de polymérisation selon
10 l'invention peut être réalisé en continu ou en discontinu, selon n'importe quel procédé connu, en solution ou en suspension dans un diluant hydrocarboné, en suspension dans le, ou un des monomères maintenu à l'état liquide ou encore en phase gazeuse. La température de polymérisation est le plus souvent de -20°C à + 150°C. La pression est de préférence choisie entre la pression
15 atmosphérique et $100 \cdot 10^5$ Pa, plus particulièrement entre 10 et $55 \cdot 10^5$ Pa. La masse moléculaire des polymères fabriqués selon le procédé de l'invention peut être réglée par addition d'un ou plusieurs agents de réglage de la masse moléculaire des polyoléfines tels que plus particulièrement l'hydrogène.

Par ailleurs, il peut également s'avérer préférable d'introduire dans le milieu de polymérisation un ou plusieurs composés organoaluminiques permettant d'améliorer l'activité de la composition catalytique et/ou de capter les poisons de la réaction de polymérisation. Ces composés peuvent être des aluminoxanes tels que décrits ci-avant ou des composés organoaluminiques répondant à la formule $R_m \text{AlX}'_{3-m}$ ou $R_m \text{AlOR}^7_{3-m}$ dans lesquelles R et
20 X' sont des radicaux tels que définis ci-avant, R^7 est un radical hydrocarboné contenant de 1 à 20 atomes de carbone et m est un nombre tel que $0 \leq m < 3$. Des composés organoaluminiques préférés sont les trialkylaluminiums, les halogénures d'alkylaluminium et les aluminoxanes.

Un procédé de polymérisation particulièrement intéressant concerne
30 l'homo et la copolymérisation de l'éthylène et du propylène.

Lorsque la polymérisation du propylène est effectuée en suspension dans le monomère liquide ou en phase gazeuse, il s'avère avantageux d'effectuer une première étape de polymérisation, distincte de la polymérisation préliminaire et appelée ci-après étape de prépolymérisation,
35 dans le monomère liquide à une température de 0 à 60°C, au cours de laquelle

on forme de 10 à 1000 g de polymère par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii).

Une telle étape de prépolymérisation est également avantageuse lorsqu'on polymérise de l'éthylène dans un diluant hydrocarboné choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques contenant de 3 à 10 atomes de carbone ou en phase gazeuse. Dans ce cas, la prépolymérisation est effectuée dans un diluant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques contenant de 3 à 10 atomes de carbone, à une température de 0 à 60 °C et la quantité de prépolymère est de 10 à 1000 g de polymère par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii).

Le plus souvent, la quantité de prépolymère formée à ces étapes est d'au moins 20 plus particulièrement d'au moins 50 g par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). On obtient de bons résultats lorsque la quantité de prépolymère est d'au plus 700 plus particulièrement d'au plus 400 g par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii). De préférence ces étapes sont réalisées à une température de 20 à 50°C.

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

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention. La signification des symboles utilisés dans ces exemples, les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesure de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

La figure 1 montre un exemple d'agitateur utilisable dans le procédé selon l'invention. Cet agitateur comprend un élément de raclage - 1 - en forme d'ancre. La distance entre les bords de cet agitateur les plus proches des parois du réacteur et lesdites parois est de 1 mm.

Lors de la rotation de l'agitateur, les bords de cet élément épousent plus de 95 % de la surface du réacteur en contact avec la suspension. L'agitateur est également muni de pales - 2 - assurant l'homogénéisation de la suspension. Ces pales sont disposées verticalement et sont reliées à l'élément de raclage.

La porosité des supports (iii) est déterminée par la méthode de pénétration de mercure au moyen de porosimètres commercialisés par CARLO ERBA CO. dans la zone des rayons de pores 75 à 75000 Å (10^{-10} m). On obtient ainsi la courbe du volume poreux exprimée en cm^3/g

en fonction du diamètre des pores à partir de laquelle on détermine le volume poreux généré par les pores de rayons de 1000 à 75000 Å (10^{-10} m).

Le diamètre moyen des particules de support est le diamètre médian des particules mesuré à partir d'une suspension dans le 2-propanol selon la norme NF X 11-666 (1984) sur un appareil MALVERN® modèle Mastersizer MS 1000.

- 5 Ds = diamètre moyen des particules de support en μm .
- VP = volume poreux interne du support généré par les pores de rayon de 1000 à 75000 Å (10^{-10} m) exprimé en cm^3/g .
- 10 α = activité catalytique exprimée conventionnellement en kg de polymère insoluble dans le milieu de polymérisation, obtenus par millimole de métal contenu dans le composé (i). Cette activité est appréciée indirectement à partir de la détermination de la teneur résiduelle en métal dans le polymère par Inductively Coupled
- 15 Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) sur un appareil MICROMASS® Plasma Trace 1.
- Prod = quantité de polymère formée lors des essais de polymérisation exprimée en g de polymère par g de composé catalytique mis en œuvre (catalyseur ou composition catalytique).
- 20 PSA = poids spécifique apparent de la fraction de polymère insoluble exprimé en g/dm^3 .
- FTri = indice d'isotacticité du polymère, apprécié par la fraction molaire de triades isotactiques (enchaînement séquencé de trois unités monomériques de propylène en configuration méso) dans le
- 25 polymère total. Cette valeur est déterminée par résonance magnétique nucléaire en ^{13}C comme décrit dans Macromolecules, volume 6, n° 6, page 925 (1973).
- MFI = indice de fluidité en fondu mesuré sous une charge de 2,16 kg à 230 °C et exprimé en g/10 min (norme ASTM D 1238 (1986)).
- 30 MI = indice de fluidité en fondu mesuré sous une charge de 2,16 kg à 190 °C et exprimé en g/10 min (norme ASTM D 1238 (1986)).
- HLMI = indice de fluidité en fondu mesuré sous une charge de 21,6 kg à 190 °C et exprimé en g/10 min (norme ASTM D 1238 (1986)).
- HLMI/MI = mesure de la distribution des poids moléculaires des polymères.
- 35 Exemple 1 (de référence)
- A. Préparation du catalyseur

Dans un réacteur de 0,8 l, préalablement conditionné, muni d'un agitateur tel que décrit ci-avant en rapport avec la figure 1, on introduit successivement 1,12 g de diméthylsilyl-1,1-bis(2-méthyl-4,5-benzoindényle [composé (i)] et 50 ml de toluène. Ensuite on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 500 ml d'une solution de méthylaluminoxane (composé (ii)) à 10 % en poids dans du toluène et 50 g d'un support de polypropylène (composé (iii)) préparé comme décrit à l'exemple 1 du brevet US-A-5556893 et caractérisé par un Ds de 100 et un VPS de 0,93. La distance entre les bords de l'agitateur les plus proches des parois du réacteur et lesdites parois est donc de 10 fois le diamètre moyen des particules de support.

La suspension ainsi obtenue est ensuite portée à 65 °C et évaporée sous agitation et sous un courant d'azote jusqu'à obtention d'une poudre sèche de bonne coulabilité. Cette étape d'évaporation dure environ 10 heures et est considérée comme complète lorsque la concentration en solvant dans l'azote à la sortie du réacteur est inférieure à 50 ppm. A température ambiante, on prélève 4,4 g de poudre à des fins d'analyse. La teneur en zirconium de cette poudre mesurée par fluorescence X est de 2,3 g/kg.

Le reste de la poudre est alors mis en suspension sous balayage d'azote dans 518,8 g d'huile minérale ONDINA® 32 commercialisée par SHELL et ayant viscosité cinématique de 90 cSt, de manière à former une suspension à 15 % en poids. On récupère ainsi 598 g de suspension ne contenant ni bloc ni agglomérat et correspondant à 98 % des composés mis en œuvre. Les parois du réacteur ne présentent pas de traces de croûtage.

B. Polymérisation du propylène

Dans un autoclave de 5 litres, préalablement séché, on introduit sous balayage d'azote sec 2 mmoles de triéthylaluminium et 3 litres de propylène liquide.

Après avoir introduit 1 ml de suspension de catalyseur, on maintient le réacteur à 30°C durant 20 minutes (prépolymérisation), puis on introduit une pression partielle d'hydrogène d'environ 0,15 bar avant d'augmenter la température du réacteur à 60°C. Après 1 heure, l'excédent de propylène est dégazé et on récupère, avec une Prod de 1770, du polypropylène sous forme de grains de morphologie régulière dont le PSA est 362 et ne contenant ni particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 1000µm ni particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 100µm. Les parois du réacteur ne présentent pas de traces croûtages.

Exemple 2 (selon l'invention)A. Préparation de la composition catalytique

Dans le réacteur décrit à l'exemple 1, on introduit 226 g de la suspension obtenue à l'exemple 1. Le récipient étant maintenu à 25°C, sous atmosphère inerte, on y introduit alors du propylène sous une pression partielle de 1,5 kg/cm². Cette introduction est maintenue pendant environ 35 minutes de manière à obtenir incorporer 13,5 ml propylène (polymérisation préliminaire - 0,2 g de polypropylène par gramme de catalyseur contenant les composés (i), (ii) et (iii)).

B. Polymérisation du propylène

Soumis à un test de polymérisation identique à celui de l'exemple 1, cette composition catalytique permet la formation, avec une Prod de 2080, du polypropylène se présentant sous forme de grains de morphologie régulière (PSA 388, pas de particule de diamètre $\leq 1000\mu\text{m}$). Les parois du réacteur ne présentent pas de traces croûtages. On observe donc que la polymérisation préliminaire du catalyseur permet d'améliorer à la fois la morphologie du polymère et la productivité de la réaction de polymérisation.

Exemple 3 (selon l'invention)A. Préparation de la composition catalytique

Dans le réacteur tel que décrit à l'exemple 1, on introduit successivement 0,438 g de diméthylsilyl-1,1-bis(2-méthyl-4,5-benzoindényle [composé (i)] et 50 ml de toluène. Ensuite, on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 150 ml d'une solution de méthylaluminoxane à 10 % en poids dans du toluène et 40 g du support de l'exemple 1.

La suspension ainsi obtenue est ensuite portée à 65 °C et évaporée sous agitation et sous un courant d'azote jusqu'à obtention d'une poudre sèche de bonne coulabilité. Cette étape d'évaporation dure environ 5 heures et est considérée comme complète lorsque la concentration en solvant dans l'azote à la sortie du réacteur est inférieure à 50 ppm. La poudre est alors mise en suspension sous balayage d'azote dans 577 g l'huile minérale ONDINA 32 de manière à former une suspension à 8 % en poids. Le récipient étant maintenu à 25 °C, sous atmosphère inerte, on introduit alors du propylène sous une pression partielle de 1,5 kg/cm². Cette introduction est maintenue pendant environ 60 minutes de manière à incorporer 25 ml propylène (polymérisation préliminaire - 0,2 g de polypropylène par gramme de catalyseur contenant les composés (i), (ii) et (iii)).

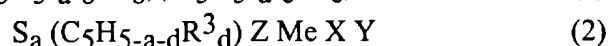
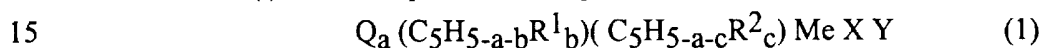
B. Polymérisation du propylène

La composition catalytique obtenue au point A est soumise à un test de polymérisation identique à celui de l'exemple 1 sauf que la quantité de suspension de composition catalytique est de 1,5 ml et que la température du réacteur est de 70°C. Le polypropylène formé se présente sous forme de grains de morphologie régulière (PSA 356, pas de particules ayant un diamètre $\leq$ à 1000 μ m). La Prod est de 3790 et l'activité, très élevée ($\alpha = 456$), est similaire à ce qui est décrit dans la littérature pour une polymérisation "homogène" dans des conditions similaires. Les parois du réacteur ne présentent pas de traces croûtages.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour la préparation d'une composition catalytique pour la polymérisation des alpha-oléfines dans lequel un catalyseur comprenant un composé d'un métal de transition (i) des groupes 4 à 6 du Tableau Périodique
 5 contenant au moins un ligand cyclopentadiénique pouvant être substitué et un activateur (ii) choisi parmi les aluminoxanes et les agents ionisants supportés sur un support (iii) constitué de particules poreuses de polyoléfine(s) est soumis à une polymérisation préliminaire au cours de laquelle il est mis en contact avec une alpha-oléfine, dans des conditions polymérisantes, dans un
 10 diluant dont la viscosité cinématique, mesurée à 20 °C, est de 0,5 à 3000 cSt (centistokes) (de 0,5 à 3000 mm²/s) de manière à former de 0,01 à 50 g de polyoléfine par g de catalyseur contenant les composés (i), (ii) et (iii).

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



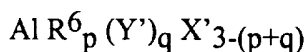
dans lesquelles

- Q représente un groupe de liaison qui assure la réticulation des deux ligands cyclopentadiéniques,
- 20 - S représente un groupe de liaison qui assure la réticulation du ligand cyclopentadiénique et du groupe Z,
- a vaut 0 ou 1,
- b, c et d sont des nombres entiers satisfaisant aux conditions $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$ et $0 \leq d \leq 5$ quand a vaut 0 et $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$ et $0 \leq d \leq 4$ quand a vaut 1,
- 25 - R¹, R² et R³ sont chacun des radicaux hydrocarbonés contenant de 1 à 20 atomes de carbone pouvant être reliés au ligand cyclopentadiénique sous la forme d'un radical monovalent ou pouvant être reliés l'un à l'autre de manière à former un cycle adjacent au cycle cyclopentadiénique, des atomes d'halogène, des groupes alcoxy ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- 30 des groupes hydrocarbonés contenant du silicium de formule -Si(R')(R'')(R'''), des groupes hydrocarbonés phosphorés de formule -P(R')(R''), des groupes hydrocarbonés azotés de formule -N(R')(R'') ou des groupes hydrocarbonés contenant du bore de formule -B(R')(R'') dans lesquelles R', R'' et R''' représentent des groupes hydrocarbonés
- 35 contenant de 1 à 24 atomes de carbone pour autant que quand b, c ou d

vaut 2 ou plus et/ou qu'il existe une pluralité de radicaux R^1 , R^2 ou R^3 , ces derniers peuvent être identiques ou différents,

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

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le support (iii) est obtenu par polymérisation d'une ou plusieurs alpha-oléfinés au moyen d'un solide à base de trichlorure de titane particulier préparé selon un procédé comprenant la mise en contact de tétrachlorure de titane ($TiCl_4$), prétraité par un composé électrodonneur, avec une composition organoaluminique correspondant à la formule générale



dans laquelle

- R^6 représente un radical hydrocarboné de préférence choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou branchés contenant de 2 à 8 atomes de carbone,
 - Y' représente un groupement choisi parmi $-OR^4$, $-SR^4$ et $-NR^4R^5$ dans lequel R^4 et R^5 représentent chacun un radical hydrocarboné contenant de 1 à 35 atomes de carbone ou un atome d'hydrogène;
 - X' représente un halogène;
 - p est un nombre quelconque tel que $0 < p \leq 2,5$;
 - q est un nombre quelconque tel que $0,5 < q < 3$, la somme (p+q) étant telle que $0,5 < (p+q) \leq 3$
- de manière à obtenir un matériau liquide qui est ensuite soumis à un traitement thermique réalisé en présence d'un agent halogéné.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant la mise en contact du support (iii) avec une solution contenant le composé de métal de transition (i) et l'activateur (ii) de manière à obtenir une suspension qui est ensuite évaporée dans un réacteur muni d'un agitateur

comprenant un élément de raclage qui épouse les parois du réacteur de telle manière que la distance entre les bords de cet élément les plus proches des parois du réacteur et lesdites parois soit de 4 à 50 fois le diamètre moyen du support, ledit agitateur comprenant également un élément assurant

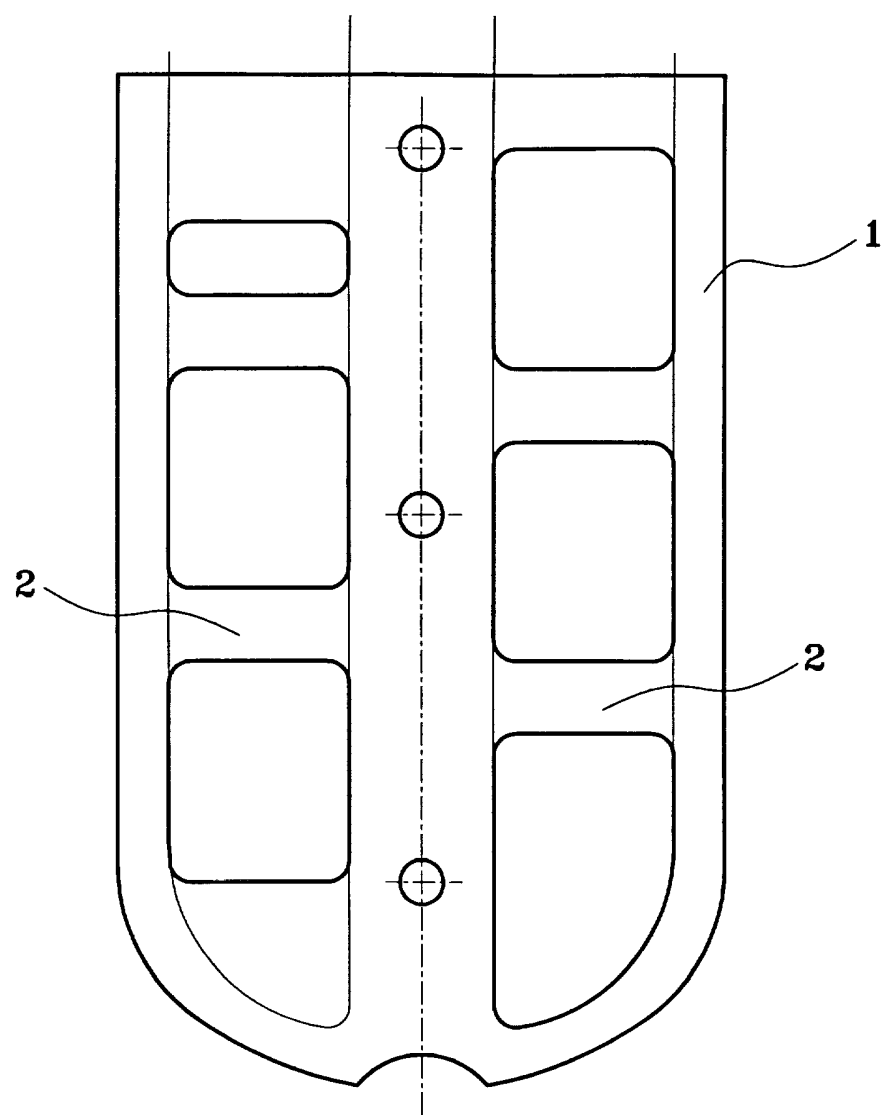
- 5 l'homogénéisation de la suspension, pour obtenir un solide pulvérulent qui est ensuite soumis à une polymérisation préliminaire au cours de laquelle il est mis en contact avec une alpha-oléfine contenant de 2 à 4 atomes de carbone dans une huile minérale ayant une viscosité cinématique de 10 à 300 cSt (mm²/s) pour former de 0,1 à 20 g de polyoléfine par g de catalyseur
- 10 contenant les composés (i), (ii) et (iii).

5 - Composition catalytique obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 4.

6 - Procédé d'homopolymérisation ou de copolymérisation des alpha-oléfines au moyen de la composition catalytique selon la revendication 5.

- 15 7 - Procédé selon la revendication 6, appliqué à la polymérisation de l'éthylène dans un diluant hydrocarboné choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques contenant de 3 à 10 atomes de carbone ou en phase gazeuse comprenant une étape de prépolymérisation dans un diluant hydrocarboné tel que défini ci-avant à une température de 0 à 60 °C de manière à former de 10
- 20 à 1000 g de polymère par gramme de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii).

- 8 - Procédé selon la revendication 6, appliqué à la polymérisation du propylène en suspension dans le monomère liquide ou en phase gazeuse comprenant une étape de prépolymérisation dans le monomère liquide à une
- 25 température de 0 à 60 °C au cours de laquelle on forme de 10 à 1000 g de polymère par g de solide catalytique contenant les composés (i), (ii) et (iii).





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7289
BE 9800921

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
X	EP 0 314 797 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 10 mai 1989 (1989-05-10)	1,2,5-8	C08F10/00 C08F4/622
Y	* exemples 7,8 *	1,3	B01J19/18
Y	* exemples 7,8 * * page 19, alinéa 4 * * page 33, alinéa 3 * * page 35, alinéa 4 - page 36, alinéa 2 * ---	1,4	B01J19/00 B01J31/22 B01J31/14 B01J31/06
X	EP 0 773 237 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 14 mai 1997 (1997-05-14) * page 7, ligne 29 - ligne 35 * * page 9, ligne 51 - ligne 56 * * exemples 1,8 * ---	1,2,5-8	
D,Y	US 5 556 893 A (FRANCOIS PHILIPPE ET AL) 17 septembre 1996 (1996-09-17) * revendications 1-3 * * exemple 1 * ---	1,3	
Y	EP 0 865 821 A (BASF AG) 23 septembre 1998 (1998-09-23) * page 4, ligne 30 - ligne 38 * * page 7, ligne 24 - ligne 28; figure 4 * * revendications 1,2,6 * ---	1,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
A	EP 0 274 109 A (BASF AG) 13 juillet 1988 (1988-07-13) * exemple 1 * ---	1,4	C08F B01J
D,A	EP 0 598 543 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 25 mai 1994 (1994-05-25) * exemples A1,A16 * -----	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 septembre 1999		Gamb, V	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

B0 7289
BE 9800921

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-09-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0314797 A	10-05-1989	CA 1325629 A	28-12-1993
		JP 1009206 A	12-01-1989
		JP 7094498 B	11-10-1995
		JP 2059114 C	10-06-1996
		JP 7094499 B	11-10-1995
		JP 63260903 A	27-10-1988
		WO 8808432 A	03-11-1988
		US 5122491 A	16-06-1992
		US 5206199 A	27-04-1993
		CA 1324124 A	09-11-1993
		DE 3855955 D	07-08-1997
		DE 3855955 T	20-11-1997
		AT 154943 T	15-07-1993
		CN 1034547 A, B	09-08-1989
		CN 1020735 B	19-05-1993
EP 0773237 A	14-05-1997	JP 9309911 A	02-12-1997
US 5556893 A	17-09-1996	BE 1007040 A	28-02-1995
		AT 178617 T	15-04-1999
		AU 681125 B	21-08-1997
		AU 6322594 A	01-12-1994
		BR 9402065 A	20-12-1994
		CA 2124176 A	26-11-1994
		CN 1100343 A	22-03-1995
		CZ 9401270 A	15-12-1994
		DE 69417621 D	12-05-1999
		EP 0627447 A	07-12-1994
		FI 942427 A	26-11-1994
		HU 69050 A	28-08-1995
		JP 6329715 A	29-11-1994
		NO 941923 A	28-11-1994
		SK 60594 A	08-02-1995
		US 5756613 A	26-05-1998
		ZA 9403656 A	26-01-1995
EP 0865821 A	23-09-1998	DE 19711022 A	24-09-1998
EP 0274109 A	13-07-1988	DE 3700332 A	21-07-1988
		DE 3785743 A	09-06-1993
EP 0598543 A	25-05-1994	JP 6145239 A	24-05-1994
		JP 6145240 A	24-05-1994
		JP 6172414 A	21-06-1994
		CN 1088219 A	22-06-1994
		DE 69307472 D	27-02-1997

EPO FORM P0463

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

B0 7289
BE 9800921

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0598543 A		DE 69307472 T	15-05-1997
		US 5346925 A	13-09-1994
