



N° 884.738

Classif. Internat.: C 08 F / B 01 y

Mis en lecture le: 12-02-1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 12 août 1978 à 14 h. 30

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : ASAHI KASEI KOGYO
KABUSHIKI KAISHA,
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka (Japon),

repr. par l'Office Parette (Fred. Maes) à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé de polymérisation d'une α -oléfine
et catalyseur pour la mise en oeuvre dudit procédé,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées au Japon le 13 août 1979, n° 102 187, le
16 août 1979, n° 103556 et le 25 août 1979, n° 108507

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 12 février 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

Br/4368.
36940.

MEMOIRE DESCRIPTIF
à l'appui d'une demande de
B R E V E T D ' I N V E N T I O N
pour

"Procédé de polymérisation d'une α -oléfine et catalyseur
pour la mise en oeuvre dudit procédé"

par

la Société :

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA,
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi,
OSAKA (Japon).

Priorité de trois demandes de brevet déposées au Japon, les
13 août 1979, sous le N° 102187, 16 août 1979, sous le
N° 103556 et 25 août 1979, sous le N° 108507.

8

1 A 8 004730

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

Il est bien connu que la polymérisation en solution 5 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'effica- 10 cité 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 15 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 20 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 25 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 30 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 35 est possible d'introduire le polyéthylène dans sa forme fondue dans une extrudeuse. En conséquence, l'étape consistant à fournir un excès de chaleur pour fondre le

8

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 α -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.
- 8

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.

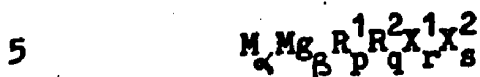
On connaît également des catalyseurs pour polymérisation en solution d'une oléfine qui comprennent un 15 complexe organomagnésien, un halogénure d'aluminium, du chlorure d'hydrogène, un alkyle secondaire ou tertiaire halogéné ou un composé de silicium halogéné et un composé de titane (voir par exemple 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 α -oléfine caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact l'oléfine en phase liquide

8

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 (1) soluble dans un hydrocarbure de formule



où : α , p, q, r et s représentent des nombres égaux ou supérieurs à 0 indépendamment,

β est un nombre supérieur ou égal à 1,

10
$$p + q + r + s = m \alpha + 2 \beta,$$

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

m est la valence de M,

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

15 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, ou un atome d'halogène, ou un groupe organique électronégatif contenant O, N ou S,

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

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

Une autre caractéristique de la présente invention

8

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 500kg/g(Ti+V) ou Ti 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 caractéristique 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 (1) qui peut être utilisé pour préparer le composant (A) du catalyseur est représenté par la formule



où M, R¹, R², X¹, X², α, β, p, q, r et s sont définis ci-dessus,

et comprend les magnésiens dihydrocarbonés
30 R₂Mg où R est un groupe hydrocarboné et les complexes des magnésiens dihydrocarbonés avec d'autres composés organométalliques.

Dans cette formule, R¹ et R² représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

8

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 béryllium,
 10 le calcium, le strontium, le baryum, le zinc, le bore et
 l'aluminium. Parmi ces métaux, on préfère le lithium, le
 béryllium, le bore, l'aluminium et le zinc à cause de la
 facilité avec laquelle ils forment des complexes organo-
 magnésiens 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 α/β peut
 varier largement mais on préfère employer un complexe
 organomagnésien soluble dans un hydrocarbure dans lequel
 α/β est compris entre 0 et 1,5. Il est encore plus
 20 préférable d'utiliser un composé organomagnésien dans
 lequel α/β 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
 35 électronégatifs, on préfère OR^3 et $OSiR^4R^5R^6$. Des groupes
 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^4 , R^5 et R^6 est un atome d'hydrogène et les autres sont des groupes alkyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone. α , p, q, r et s représentent des nombres égaux ou supérieurs à 0
 5 indépendamment et β est un nombre égal ou supérieur à 1 et satisfont à la relation $p + q + r + s = m \alpha + 2 \beta$ où m est la valence de M. Cette relation montre la stoechiométrie entre la valence de M plus Mg et les substituants. $0 \leq (r + s) / (\alpha + \beta) < 2$ signifie que le
 10 rapport entre le nombre total d'atomes de X^1 et X^2 et le nombre total d'atomes de M et Mg est compris entre 0 et 2. Un rapport compris entre 0 et 1 est préférable pour obtenir une activité élevée du catalyseur à une température de polymérisation d'au moins 180°C.

15 En général, les composés organomagnésiens sont insolubles dans un hydrocarbure inerte mais ceux où α 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 hydro-
 20 carbure inerte. Les composés organomagnésiens où $\alpha = 0$ tels que $(iso-C_4H_9)_2Mg$, $(C_2H_5)Mg(n-C_4H_9)$ et $(n-C_6H_{12})_2Mg$ sont solubles dans un hydrocarbure inerte et de ce fait peuvent être utilisés dans la présente invention avec de bons résultats.

25 Les composés organomagnésiens peuvent être préparés en faisant réagir un composé de R^1MgQ où R^1Mg est défini ci-dessus et Q est un atome d'halogène, avec un composé organométallique de MR^2_m , $MR^2_aX^1_bX^2_c$ ou $MQ_aX^1_bX^2_c$ où M, R^2 , X^1 , X^2 , Q et m sont définis ci-dessus et
 30 $a + b + c = m$, 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
 35 siloxane, une amine, une imine, un thiol ou un composé disulfuré. De plus, le composé organomagnésien peut être

8

préparé en faisant réagir un composé de MgX_2^1 ou R^1MgX^1 avec un composé de MR_m^2 ou MR_{m-1}^2H ou en faisant réagir un composé de R^1MgX^1 ou R_2^1Mg avec un composé de $R_n^2MX_{n-n}^2$ ou $X_a^1MX_{m-a}^2$ où M , R^1 , R^2 , X^1 , X^2 et m sont
 5 définis ci-dessus et a est un nombre compris entre 0 et m .

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
 10 ayant au moins un atome d'halogène. Les halogénures 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
 15 d'étoxybore, le méthylchlorosilane, le méthyldichlorosilane, le trichlorosilane, le méthyltrichlorosilane, le diméthylchlorosilane, le diméthyldichlorosilane, le triméthylchlorosilane, l'éthyldichlorosilane, l'éthyltrichlorosilane, le diéthylchlorosilane, le diéthyldichlorosilane, le
 20 triéthylchlorosilane, le vinyltrichlorosilane, le vinyl-dichlorosilane, le propyltrichlorosilane, le propyldichlorosilane, l'allyltrichlorosilane, le butyltrichlorosilane, le butyldichlorosilane, le tétraméthyldichlorosilane, l'octyldichlorosilane, le décyl-dichlorosilane, l'hexachloro-
 25 disilméthylène, l'hexachlorocyclotrisilméthylène, le phényltrichlorosilane, le phényldichlorosilane, le benzyltrichlorosilane, le tétrachlorosilane, l'éthoxytrichlorosilane, le diéthoxydichlorosilane, le butoxydichlorosilane, l'octoxytrichlorosilane, le tétrachlorure
 30 de germanium, le méthyltrichlorure de germanium, le 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,
 35 le dibutoxydibutyl étain, le trioctylchlorure d'étain, le trichlorure de phosphore, le pentachlorure de phosphore,

1'éthyldichlorophosphine, la propyldichlorophosphine, la méthyldichlorostibine, le triméthyldichlorure d'antimoine, le tripropyldichlorure d'antimoine, la méthyldichlorobismuthine, l'éthyldichlorobismuthine, la butyldichlorobismuthine, la diméthylchlorobismuthine, le chlorure de zinc, l'éthylchlorure de zinc et le butylchlorure 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 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 alcoxyhalogénures, les alcoxydes et les oxyalcoxydes de titane ou de vanadium tels que le tétrachlorure de titane, le tétrabromure de titane, le tétraiodure de titane, le trichlorure d'éthoxytitane, le trichlorure de propoxytitane, le trichlorure de butoxytitane, le dichlorure de dipropoxytitane, le dichlorure de dibutoxytitane, le monochlorure de tripropoxytitane, le monochlorure de tributoxytitane, le tétrapropoxytitane, le tétrabutoxytitane, le tétrachlorure de vanadium, le trichlorure de vanadyle, le dichlorure de monobutoxyvanadyle, le monochlorure de dibutoxyvanadyle, le tributoxyvanadyle et l'éthoxytrichlorovanadium. Quand le composé de titane est utilisé seul, on préfère utiliser un composé de titane ayant au moins un atome d'halogène. Pour réduire la distribution de poids moléculaire des polyoléfines produites et la quantité de groupes vinyles dans les polyoléfines produites, on préfère utiliser un composé de titane avec un composé de vanadium. Dans ce cas, on préfère que le rapport molaire du composé de titane au composé de vanadium soit compris entre 0,1 et 10; plus particulièrement entre 0,2 et 5.

La réaction du composant organomagnésien (1)

8

- 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
- 8

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 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 composé (iii) dans la solution de réaction. Le rapport entre le nombre d'atomes de Mg et le nombre d'atomes de Ti ou 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 concentration de Ti ou 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 ou Ti plus V dans la solution de réaction est comprise entre 0,01 et 900 millimoles par 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 0°C et 95°C.

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

De tels composants organométalliques (B) peuvent être utilisés dans la présente invention comprennent des composés organoaluminium tels que les trialkylaluminium, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ et $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$, les halogénures d'alkylaluminium tels que $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{1-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, les alcoxydes d'alkylaluminium, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ et $\text{Al}(\text{1-C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$,

les siloxydes d'alcoylaluminium, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OSiH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)$ et $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$, 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, $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OC}_4\text{H}_9)$; Le même composé organo magnésien que celui décrit 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.

20

Le rapport molaire du composant organométallique (B) au Ti ou 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 α -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' α -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 polymérisation on peut utiliser des hydrocarbures aliphatiques 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 introduit dans le réacteur avec le solvant de polymérisation et l'éthylène est ajouté à une pression d'éthylène comprise entre 0,1 et 40×10^6 Pa, plus particulièrement entre 1 et 25×10^6 Pa dans une atmosphère inerte, puis polymérisé. Il est aussi possible d'utiliser un agitateur 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 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 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 séries ou en parallèle où les conditions de polymérisation telles que la température de polymérisation, la concentration 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 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 $M_{21,6}/MI_{2,16}$ 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) ou Ti.

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 20,8 ml de chlorure de n-butyle et de 60 ml d'heptane. Le mélange résultant est chauffé au reflux sous agitation. Une fois que la réaction démarre, le restant de la solution de chlorure de n-butyle 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 20 ml d'une solution d'heptane contenant 12 millimoles de $AlCl_3(On-C_4H_9)$ 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

$\text{AlMg}_{7,5}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{16,9}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_{0,9}$ et la concentration du composant organométallique est de 0,86 mole par litre de

5 solution de réaction.

$\text{AlCl}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)$ utilisé est préparé par réaction de poudre d'aluminium, d' AlCl_3 et de $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ à rapport molaire de 1:2:3 dans l'heptane.

(II) Synthèse du composant (A)

10 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

15 de 0,1 mole par litre d'heptane et 20 ml d'heptane dans une atmosphère d'azote puis la température est élevée à 70°C. On ajoute alors dans le récipient au goutte à goutte par l'entonnoir 2,33 ml du composant organomagnésien (1) soluble dans un hydrocarbure et 20 ml d'heptane sous

20 agitation pendant une heure, la réaction se poursuit encore pendant 1 heure à 70°C; il en résulte une suspension blanche dans la solution de réaction. Puis on ajoute à la solution de réaction 27,7 ml d'une solution d'heptane contenant 34 mg de tétrachlorure de titane et 31 mg de

25 trichlorure de vanadyle à une concentration en titane et vanadium de 13,2 millimoles par litre d'heptane, et la réaction se poursuit à 70°C pendant 1 heure.

(III) Polymérisation de l'éthylène

Dans un autoclave de 1 litre, on charge 0,5 ml
30 du composant (A) et 0,125 millimole de trioctyl aluminium avec 0,6 litre de n-heptane déshydraté et désaéré, puis 10 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave. Tandis que la température de l'autoclave est maintenue à 180°C, l'éthylène est introduit dans l'autoclave à une
35 pression de 2×10^6 Pa et la polymérisation se poursuit pendant 30 minutes tandis que la pression totale est

8

maintenue constante en ajoutant de l'éthylène additionnel. 75 g de polymère sont obtenus. L'efficacité du catalyseur est de 850 kg/g de (Ti + V), MI est égal à 7,2, FR est égal à 32, la densité est de 0,970 g/cm³, et le nombre
5 de groupes vinyles est de 0,23 par 1.000 atomes de carbone.

Exemples 2 à 11

Les composants (A) sont préparés en utilisant le composant organomagnésien (i), l'halogénure (iii) et le composé (iii) comme il est indiqué dans le tableau 1
10 sous les conditions de réaction indiquées dans le tableau 1 de la même façon qu'il est indiqué dans l'exemple 1. En utilisant ces composants (A) et les composants organo-aluminium (B) comme il est indiqué dans le tableau 2 sous les conditions de réaction indiquées dans le tableau 2,
15 la polymérisation de l'éthylène est menée sous les conditions de polymérisation indiquées dans le tableau 2 de la même manière que dans l'exemple 1. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

8

Tableau 1

Exemple N°	Composant organomagnésien (i) (millimole)	Halogénure (ii) (millimole)
2	$\text{ZnMg}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{n-C}_6\text{H}_{15})_4$ 2,0	SiHCl_3 4,0
3	$\text{BMg}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_6$ 2,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$ 12,0
4	$\text{BeMg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{23})_4$ 2,0	SbCl_3 dans le benzène 25,0
5	$\text{LiMg}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_9(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{10}$ 2,0	GeCl_4 36,0
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 2,0	$\text{SiHCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)\text{BCl}_2$ 2,0 2,0
7	$(1-\text{C}_3\text{H}_7)\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 2,0	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 100
8	$\text{Al}_8\text{Mg}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_{26}$ 2,0	PCl_3 4,0
9	$\text{AlMg}_4(\text{n-C}_4\text{H}_9)_8(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ 2,0	SiHCl_3 8,0

004738

Tableau 1 (suite) (2)

Exemple	Composant organomagnésien (1)	Halogénure (111)
N°	(millimole)	(millimole)
10	$(\text{iso-C}_6\text{H}_{13})_{1,5}\text{Mg}[\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2]_{0,5}$ 2,0	$\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$ 2,5
11	$\text{AlMg}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})_{14,8}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{0,2}$	SnCl_4 4,0

8

Tableau 1 (suite (3))

Exemple N°	(1) + (11) Conditions de réaction		Composé (111) (millimole)		Concentra- tion de titane plus vanadium (millimole par litre de solvant)	(1)+(11)+(111) Conditions de réaction	
	Tempéra- ture (°C)	Temps (heure)				Tempéra- ture (°C)	Temps (heure)
10	40	2	TiCl ₄ + VOCl ₃ 0,05 1,0		10,5	40	5
11	50	2	TiCl ₄ + VOCl ₃ 0,12 0,36		4,8	10	2

2

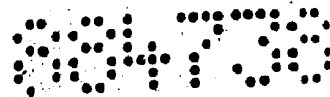
884738

Tableau 2

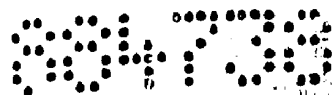
Exemple N°	Composant (A) (millilitre)	Composant organoaluminium (B) (millimole)
2	2,0	Al(n-C ₈ H ₁₇) ₃ 0,06
3	1,0	Al(n-C ₈ H ₁₇) ₃ 0,03
4	0,5	Al(1-C ₄ H ₉) ₃ 0,375
5	0,5	Al(1-C ₄ H ₉) ₃ 0,6
6	2,0	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl 0,04
7	0,5	Al(1-C ₄ H ₉) ₂ Cl 0,04
8	0,5	Al(C ₂ H ₅) ₂ ,5(On-C ₄ H ₉) 0,5 0,9
9	1,0	Al(C ₆ H ₁₃) ₂ ,3[OsH(CH ₃)] 0,7 0,1
10	0,5	Isoprényle d'aluminium 0,85
11	0,5	Al(C ₂ H ₅) ₃ 0,74

Tableau 2 (suite)

Conditions de polymérisation				Résultats de la polymérisation		
Exemple	Température de polymérisation (°C)	Pression d'éthylène 10 ⁶ Pa	H ₂ (milli-mole)	Efficacité du catalyseur kg/g (H ₁ /V)	MI	FR
N°						
2	180	2,0	10	965	15,9	23
3	180	2,0	10	776	4,8	28
4	180	4,0	10	489	2,6	36
5	180	4,0	10	806	1,5	35
6	180	2,0	10	930	0,4	33
7	180	2,0	5	729	0,7	32
8	180	3,0	20	592	37,3	33
9	180	3,0	20	983	24,1	26
10	180	2,0	15	1024	12,5	22
11	180	2,0	15	476	2,6	39



Handwritten mark resembling a stylized 'e' or '2'.



Exemples 12 à 15

- Sous les mêmes conditions que dans l'exemple 1, un composant organomagnésien (1) soluble dans un hydrocarbure est préparé sous forme de suspension en faisant
- 5 réagir 2 millimoles de $\text{AlMg}_6(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{12}(\text{On-C}_6\text{H}_{13})_3$,
2 millimoles de formule SiHCl_2 , 0,03 millimole de TiCl_4
et 0,03 millimole de VOCl_3 . En utilisant 1 ml de cette
suspension et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sous les conditions de polymérisation indiquées dans le tableau 3, la polymérisation de
- 10 l'éthylène est menée de la même façon que dans l'exemple 1.
Les résultats sont indiqués dans le Tableau 3.
- f

Tableau 3

Exemple N°	Al(C ₂ H ₅) ₃ (millimole)	Conditions de polymérisation			Résultats de polymérisation		
		Température de polymérisation (°C)	Pression d'éthylène 10 ⁶ Pa	H ₂ (milli- mole)	Efficacité du cataly- seur (kg/g(TI+V))	MI	FR
12	0,55	140	3,0	50	615	50,7	27
13	0,06	170	1,5	15	620	2,8	26
14	0,03	200	3,0	10	740	6,3	23
15	0,18	250	3,0	10	610	11,2	25

Exemple 16

Le même composant organomagnésien (1) soluble dans un hydrocarbure que celui obtenu dans l'exemple 12 est laissé pendant un mois à 20°C dans une atmosphère d'azote. Puis la polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple 14. Il en résulte un polymère ayant un MI de 3,5 et un FR de 27. L'efficacité du catalyseur est de 580 kg/g (Ti + V).

10

Exemple Comparatif 1

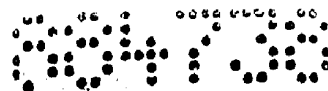
Dans un récipient de 200 ml purgé à l'azote, on charge 80 ml d'une solution d'heptane contenant 2 millimoles de $\text{AlMg}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$, puis 20 ml d'une solution d'heptane contenant 0,6 millimoles de TiCl_4 et 0,6 millimole de VOCl_3 . En utilisant 1 ml de la solution obtenue, la polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple 1. Le polymère obtenu a un MI de 3,6 et un FR de 38. L'efficacité du catalyseur est de 34 kg/g (Ti + V).

20

Exemple Comparatif 2

Le même composant de catalyseur (1) que celui obtenu dans l'exemple comparatif 1 est laissé pendant un jour dans une atmosphère d'azote. Puis la polymérisation de l'éthylène est menée de la même façon et sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple comparatif 1. L'efficacité du catalyseur est de 0,3 kg/g (Ti + V).

25



Exemple 17

(I) Synthèse du composant (A)

- L'oxygène et l'humidité présents dans un récipient de 250 ml équipé avec un entonnoir à goutte à goutte et un
- 5 réfrigérant à reflux refroidi par l'eau sont purgés à l'azote, et on charge dans le récipient 20 ml d'une solution de n-octane contenant du trichlorosilane dans une quantité de 0,1 ml par litre de n-octane et 30 ml de n-octane dans une atmosphère d'azote puis la température est élevée à 70°C.
- 10 On ajoute alors dans le récipient au goutte à goutte par l'entonnoir 20 ml d'une solution de n-octane contenant 2 millimoles de $\text{AlMg}_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_8,1(\text{On-C}_3\text{H}_7)_{0,95}$ sous agitation à 70°C pendant 1 heure, puis la réaction se poursuit pendant 1 heure à 70°C; il en résulte une
- 15 suspension blanche dans la solution de réaction. Puis on ajoute à la solution de réaction 30 ml d'une solution de n-octane contenant 0,085 millimole de tétrachlorure de titane à une concentration en titane de 0,85 millimole par litre de n-octane et la réaction se poursuit à 70°C
- 20 pendant 1 heure.

(II) Polymérisation de l'éthylène

- Dans un autoclave d'un litre, on charge 2 ml du composant (A) et 0,043 millimole de trioctyl aluminium avec 0,6 litre de n-octane déshydraté et désaéré, puis
- 25 15 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave. Tandis que la température de l'autoclave est maintenue à 210°C, l'éthylène est introduit dans l'autoclave à une pression de 4×10^6 Pa et la polymérisation se poursuit pendant 30 minutes tandis que la pression totale est
- 30 maintenue constante en ajoutant de l'éthylène additionnel. 80 g de polymère sont obtenus. L'efficacité du catalyseur est de 980 kg/g Ti, MI est égal à 4,3, FR est égal à 23, la densité est de 0,971 g/cm³, et le nombre de groupes vinyles est de 0,40 par 1.000 atomes de carbone.

8

Exemples 18 à 31

Le procédé de l'exemple 17 est répété pour préparer le composant (A) à l'exception près que le composant organomagnésien (i) et l'halogénure (ii) sont
5 utilisés. Puis la polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple 17. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.

8

Tableau 4

Exemple N°	Composé organomagnésien (1) (millimole)	Halogénure (11) (millimole)
18	$\text{AlMg}_6(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_8(\text{On-C}_4\text{H}_9)_7$ 2,8	$\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$ 1,0
19	$\text{AlMg}_4(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_8(\text{On-C}_6\text{H}_{13})_3$ 2,0	$\text{SiHCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 3,0
20	$\text{AlMg}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_8$ $\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$ 7 2,0	$\text{SiHCl}(\text{CH}_3)_2$ 10,0
21	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0,7}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{0,7} [\text{OSiH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_{0,6}$ 2,0	$\text{SiHCl}_2(\text{CHCH}_2)$ 20,0
22	$\text{Mg}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_{0,9}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{0,9}(\text{On-C}_{12}\text{H}_{25})_{0,2}$ 2,0	SiHCl_3 1,8
23	$\text{LiMg}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_9(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{10}$ 2,0	$\text{SnCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 0,2
24	$\text{BMg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{2,7}(\text{n-C}_7\text{H}_{15})_{1,7}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,1}$ 2,0	GeCl_4 4,0
25	$\text{BMg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{5,9} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0,6 10,0	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ 5,0

8888

2

Tableau 4 (suite) (1)

Exemple N°	<u>Conditions de réaction</u>		<u>Résultats de la polymérisation</u>			
	<u>Température (°C)</u>	<u>Temps (heure)</u>	<u>Efficacité du catalyseur</u>		<u>MI</u>	<u>FR</u>
			<u>kg/g(Ti + V)</u>			
18	80	2	1340	7,1	26	
19	30	5	1050	3,6	29	
20	50	1,5	991	0,4	32	
21	70	2	1035	12,5	21	
22	70	6	1240	1,4	26	
23	20	25	465	0,8	33	
24	100	0,5	798	3,7	22	
25	130	0,5	475	32,5	37	

0000

Tableau 4 (suite) (2)

Exemple N°	Composé organomagnésien (1) (millimole)	Halogénure (11) (millimole)
26	$\text{ZnMg}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{n-C}_9\text{H}_{19})_4$ 3,0	SnCl_4 40,0
27	$\text{Al}_2\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{16,5} \text{ S}(\text{C}_2\text{H}_5)_{9,5}$ 2,0	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Cl}_2$ 6,0
28	$\text{Mg}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_{0,8}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{0,8}(\text{On-C}_5\text{H}_{11})_{0,4}$ 2,0	$\text{SiCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$ 10,0
29	$\text{BMg}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{ S}(\text{C}_8\text{H}_{17})$ 2,0	PCl_3 dans l'éther 6,0
30	$\text{AlMg}_5(\text{n-C}_6\text{H}_{11})_{2,7}(\text{C}_6\text{H}_5)_{11,5}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0,8}$ 2,0	SiCl_4 7,0
31	$\text{AlMg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2(\text{On-C}_8\text{H}_{17})_3$ 2,0	$\text{SiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 20,0

Tableau 4 (suite) (3)

Exemple N°	Conditions de réaction		Résultats de la polymérisation		
	Température (°C)	Temps (heure)	Efficacité du catalyseur kg/g(Ti+V)	MI	FR
26	0	10	403	0,3	39
27	10	1	613	3,6	29
28	100	2	828	2,1	32
29	50	10	472	9,8	35
30	80	2	961	1,3	29
31	100	1	465	5,4	36

Exemples 32 à 40

- 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
- 5 purgés à l'azote, et on charge dans le récipient 50 ml d'une solution d'hexane contenant 1,9 millimole de trichlorosilane dans une atmosphère d'azote puis la température est élevée à 60°C. On ajoute alors dans le
- 10 récipient au goutte à goutte par l'entonnoir 20 ml d'une solution d'hexane contenant 2 millimoles de $\text{AlMg}_6(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_8(\text{On-C}_4\text{H}_9)_7$ sous agitation à 60°C pendant 1 heure et demie. Puis, à cette solution de réaction, on
- ajoute 30 ml d'une solution d'hexane contenant le composé (iii) comme il est indiqué dans le tableau 5 et la réaction
- 15 est menée sous les conditions de réaction indiquées dans le tableau 5. En utilisant le composant (A) obtenu et le composant organocaluminium (B), la polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de
- 20 polymérisation que dans l'exemple 17 de la même façon que dans l'exemple 17. Les résultats sont indiqués dans le tableau 5.
- 8

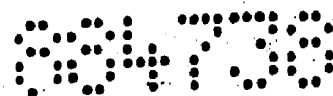
Tableau 5

Exemple N°	Composé (III) (millimole *)	Conditions de réaction		Composé organoaluminium (B) (millimole)	
		Température (°C)	Temps (heure)		
32	$\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)$	70	1	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	0,04
33	$\text{TiCl}_3,5(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_0,5$	80	2	$\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$	0,04
34	$\text{TiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$	100	0,5	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,41
35	$\text{TiCl}_3(\text{O}n\text{-C}_8\text{H}_{17})$	90	1,5	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,08
36	$\text{TiCl}_3,5(\text{O}n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_0,5$	20	10	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2,6\text{Cl}_0,5$	0,07
37	$\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	20	3	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2,5(\text{OSiH}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_0,5$	7,79
38	TiBr_4	130	8	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	1,10
39	TiCl_4	60	4	$\text{Al-n-C}_{10}\text{H}_{21})_3$	0,31
40	$\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$	70	1	$\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	0,02

Note * : 1l du solvant inerte de réaction.

Tableau 5 (suite)

Exemple N°	Conditions de réaction			Résultats de la polymérisation		
	Température (°C)	Pression 106 Pa	H ₂ (millimole)	Efficacité du catalyseur kg/g(Ti + V)	MI	PR
32	200	5,0	10	986	22,5	27
33	180	4,0	15	908	0,9	25
34	160	2,0	30	879	1,2	28
35	180	6,0	10	1305	7,6	28
36	190	4,0	15	922	3,6	33
37	160	3,0	15	611	4,2	36
38	180	3,0	20	391	8,2	41
39	260	10,0	5	833	12,5	26
40	180	3,0	10	416	7,2	32



Exemple 41

Sous les mêmes conditions de réaction que dans l'exemple 1, 2 millimoles de $\text{AlMg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{5,5}(\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2)_{0,5}$, 3 millimoles de $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, 0,04 millimole de TiCl_4 et 0,02 millimole de VOCl_3 à une concentration en titane et vanadium de 0,6 millimole par litre de solvant de réaction réagissent pour former un composant (A). En utilisant 1 ml de la solution de réaction en suspension obtenue, la polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple 1 pour donner un polymère ayant un MI de 3,6 et un FR de 34. L'efficacité du catalyseur est de 520 kg/g(Ti + V).

Exemple 42

En utilisant 0,5 ml du même composant (A) que dans l'exemple 1 et 0,125 millimole de trioctyl aluminium, 1,5 mole d'éthylène est polymérisée à 150°C sous une pression d'éthylène de 2×10^5 Pa en présence de 2 millimoles d'hydrogène. Une fois que la température est élevée à 200°C et que 50 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave, 1,5 mole d'éthylène est de plus polymérisée à une pression d'éthylène de 2×10^6 Pa; il en résulte un polymère ayant un MI de 0,6 et un FR de 95.

Exemple 43

De la même façon que dans l'exemple 17, 1,2 mole d'éthylène est polymérisée à 140°C à une pression d'éthylène de 2×10^6 Pa en présence de 2 millimoles d'hydrogène en utilisant 2 ml du même composant (A) que dans l'exemple 17 et 0,04 millimole de triéthyl aluminium. Après que 90 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave et que la température est élevée à 220°C , 1,5 mole d'éthylène est de plus polymérisée à une pression d'éthylène de 2×10^6 Pa; il en résulte un polymère ayant un MI de 0,9 et un FR de 97.

Q

Exemple 44

Dans un autoclave de 1 litre, on charge 2 ml du même composant (A) que dans l'exemple 18 et 0,03 millimole de tridécy aluminium avec 0,2 litre d'hexane déshydraté et désaéré. Après que 5 millimoles d'hydrogène sont introduites dans l'autoclave, l'éthylène est ajouté à une pression de 6×10^6 Pa et la température est élevée à 270°C, et la polymérisation de l'éthylène est menée pendant 10 minutes. Il en résulte 35 g de polymère ayant un MI de 6,5 et un FR de 24.

Exemple 45

Un composant (A) est préparé de la même façon que dans l'exemple 17 à l'exception près que 2 millimoles de formule $\text{AlMg}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_{10}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_7$, 3,5 millimoles de SiHCl_3 , 0,04 millimole de $\text{TiCl}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)$ et 0,04 millimole de VOCl_3 à une concentration en titane et vanadium de 0,8 millimole par litre de solvant de réaction sont utilisées.

Dans un autoclave de 1 litre, on charge 3 ml du composant (A) obtenu et 0,05 millimole de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)$ avec 0,6 litre de cyclohexane déshydraté et désaéré. Après que 10 millimoles d'hydrogène et 40 millimoles de butène-1 sont ajoutées dans l'autoclave, la température est élevée à 170°C et l'éthylène est ajouté sous une pression de 2×10^6 Pa. La copolymérisation de l'éthylène avec le butène-1 est menée pendant 30 minutes tandis que la pression totale est maintenue constante en ajoutant de l'éthylène additionnel. L'efficacité du catalyseur est de 894 kg/g (Ti + V), MI est égal à 7,6, FR est égal à 28, la densité est de 0,951 g/cm³.

Exemples 46 à 51

Un composant (A) est préparé de la même façon que dans l'exemple 17 à l'exception près que 2 millimoles de $\text{AlMg}_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_6(\text{On-C}_6\text{H}_{13})_3$, 1,5 millimole de SiHCl_3 et 0,10 millimole de TiCl_4 à une concentration de titane de

- 1 millimole par litre de solvant de réaction sont utilisées. Dans un autoclave de 1 litre, on charge 2 ml du composant (A) obtenu et 0,08 millimole de formule $Al(C_2H_5)_3$ avec 0,6 litre de kérosène déshydraté et désaéré. Après que
- 5 6 millimoles d'hydrogène et une oléfine ou un polyène comme il est indiqué dans le tableau 6 sont introduites dans l'autoclave, la température est élevée à 200°C et l'éthylène est ajouté sous une pression de 3×10^6 Pa. La copolymérisation de l'éthylène avec l'oléfine est menée
- 10 pendant 30 minutes tandis que la pression totale est maintenue constante en ajoutant de l'éthylène additionnel. Les résultats sont indiqués dans le tableau 6.

8

00000000

Tableau 6

Exemple N°	α -oléfine ou polyène (millimole)	Efficacité du catalyseur kg/g(Ti+V)	Produits			
			MI	FR	Densité (g/cm ³)	
46	Propylène	100	895	2,5	27	0,942
47	Hexène-1	50	952	9,6	29	0,951
48	4-méthylpentène-1	200	1019	8,3	21	0,928
49	Octène-1	400	746	15,2	22	0,920
50	Isobutène	100	931	7,1	26	0,938
51	Isoprène	50	712	0,9	28	0,949

e

Exemples 52 à 56

Un composant (A) est préparé de la même façon que dans l'exemple 1, en utilisant 2 millimoles de $\text{AlMg}_4(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_7(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$, 10 millimoles de SiHCl_3 , 0,05 millimole de TiCl_4 et 0,15 millimole de VOCl_3 . Dans un autoclave de 1 litre, on charge 1 ml du composant (A) obtenu et 0,1 millimole de $\text{Al}(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_3$ avec 0,6 litre d'heptane déshydraté et désaéré. Après que 5 millimoles d'hydrogène et une α -oléfine comme il est

indiqué dans le tableau 7 sont introduites dans l'autoclave, la température est élevée à 160°C et l'éthylène est ajouté sous une pression de 3×10^6 Pa. La copolymérisation de l'éthylène avec l' α -oléfine est menée pendant 30 minutes tandis que la pression totale est maintenue constante en ajoutant de l'éthylène additionnel. Les résultats sont indiqués dans le tableau 7.

Tableau 7Résultats de la polymérisation

20	N°	α -oléfine (milli- mole)	Efficacité du cata- lyseur (kg/g(Ti+V))	Produits		
				MI	FR	Densité (g/cm ³)
	52	Butène-1 100	860	2,5	22	0,941
	53	Butène-1 300	920	13,3	21	0,918
25	54	Propylène 50	770	2,5	24	0,952
	55	4-méthylpentène-1 150	810	8,6	20	0,938
30	56	Octène-1	970	7,4	29	0,926

Exemple Comparatif 3

(I) Synthèse du composant (A)

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 50 ml d'une solution d'heptane contenant du trichlorosilane dans une atmosphère d'azote, puis la température est élevée à 50°C. On ajoute alors dans le récipient au goutte à goutte par l'entonnoir

5 50 ml d'une solution d'heptane contenant 50 millimoles de $\text{AlMg}_4(\text{n-C}_4\text{H}_9)_8(\text{On-C}_3\text{H}_7)_3$ sous agitation à 90°C pendant 1 heure; 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

10 la pression prugée à l'azote, on charge 2 g du solide blanc obtenu et 40 ml de tétrachlorure de titane, puis ces substances sont laissées en contact à 130°C pendant 2 heures sous agitation. Puis le produit solide obtenu est séparé. Les analyses montrent que le produit solide

15 contient 2,9% 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 20 mg du produit solide obtenu et

20 0,4 millimole de triisobutyl aluminium sont utilisés et que la température de polymérisation est de 160°C. On obtient 66 grammes de polyéthylène. L'efficacité du catalyseur est de 114 kg/g Ti, MI est égal à 4,2, FR est égal à 30 et le nombre de groupes vinyloxy est de 0,75 par

25 1.000 atomes de carbone.

Exemple Comparatif 4

La polymérisation de l'éthylène est menée sous les mêmes conditions de polymérisation que dans l'exemple comparatif 3 à l'exception près que la température de

30 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 5

(I) Synthèse du composant (A)

35 Le procédé de l'exemple 1 pour préparer le composant (A) est répété à l'exception près que les 34 mg

de tétrachlorure de titane et les 31 mg de trichlorure vanadyle sont remplacés par 200 mg de tétrachlorure de titane et 200 mg de trichlorure vanadyle respectivement.

(II) Polymérisation de l'éthylène

- 5 La polymérisation de l'éthylène est menée de la même façon que dans l'exemple 1 à l'exception près que 5 ml du composant obtenu (A) et 0,4 millimole de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sont utilisés. On obtient une très petite quantité de polyéthylène.

10 Exemples 57 à 59 et Exemple Comparatif 6

(I) Synthèse du composant (A)

- Un composant (A) est préparé de la même façon que dans l'exemple 1 à l'exception près que 3 millimoles de $\text{AlMg}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_9(\text{n-C}_4\text{H}_9)_7[\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2]_5$, 5 millimoles de $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, 0,09 millimole de TiCl_4 et 0,11 millimole de $\text{VOCl}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)$ à une concentration en titane et en vanadium de 2 millimoles par litre de solvant de réaction sont utilisées.

(II) Polymérisation de l'éthylène

- 20 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 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ dans une quantité indiquée dans le tableau 8. Les résultats sont indiqués dans le tableau 8.

25

Tableau 8

		<u>Résultats de la polymérisation</u>			
Exemple N°	$\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	Efficacité du catalyseur kg/g(Ti+V)	MI	FR	
	(millimole)				
30	57	2,81	498	12,5	29
	58	0,08	753	6,2	22
	59	0,01	183	4,1	24
Exemple Comparatif N°					
35	6	0	6	-	-

Exemples 60 à 63

La polymérisation de l'éthylène est menée de la même façon que dans l'exemple 1 en utilisant 2 ml du même composant (A) que celui obtenu dans l'exemple 1 et un composant organométallique (B) comme il est indiqué dans le tableau 9. Les résultats sont indiqués dans le tableau 9.

Tableau 9

Exem- ple	Composant organométallique (millimole)	Résultats de la polymérisation		
		Efficacité du cata- lyseur kg/g (Ti+V)	Polyéthylène	
N°			MI	FR
15 60	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1,51	365	1,6	32
61	$\text{AlMg}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)_5(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2$ 0,86	486	8,3	27
20 62	$\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ 0,52	286	16,2	24
63	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0,8}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{0,8}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_{0,4}$ 2,0	407	5,6	26

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes 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 revendiquée.

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

1.- Procédé de polymérisation d'une α -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 (1) soluble dans un hydrocarbure de formule,



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

β est un nombre supérieur ou égal à 1,

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

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

m est la valence de M,

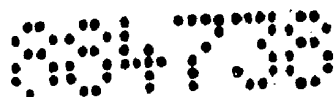
M est un métal du 1er au 3ème groupes de la Table Périodique,

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 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 (1) avec (ii), avec un composé (iii) de titane ou un composé (iii) de titane et 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 de Ti ou le nombre d'atomes (Ti+V) dans (A) étant compris entre 3 et 500.

35 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M dans le composant organomagnésien (1) du



composant (A) est du lithium, du béryllium, du bore, de l'aluminium ou du zinc.

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

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

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

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 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 .

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 que la quantité de X^1 et X^2 est telle que $0 < (r + s) / (\alpha + \beta) \leq 1$.

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

11.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'halogénure (ii) est un chlorosilane.

12.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, comme composé (iii), un composé de titane et un composé de vanadium sont utilisés.

13.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé de titane au composé de vanadium est compris entre 0,01 et 10.

5 14.- 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 .

10 15.- 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.

15 16.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé 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 et de vanadium est mené à une température comprise entre -50°C et 150°C ,

20 17.- Procédé selon la revendication 16, caractérisé 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 .

25 18.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport du nombre d'atomes de Mg et du nombre d'atomes de Ti ou du nombre d'atomes de (Ti+V) dans le composant (A) est compris entre 2 et 200.

30 19.- Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le rapport du nombre d'atomes de Mg et du nombre d'atomes de Ti ou du nombre d'atomes de (Ti+V) dans le composant (A) est compris entre 10 et 100.

20.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé organométallique (B) à Ti ou (Ti+V) dans le composant (A) est compris entre 3 et 1000.

35 21.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composant

organométallique (B) est un composé organoaluminium, organoboré, organozincique.

22.- Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le composant organométallique (B) est un composé organoaluminium.

23.- Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le composé organométallique est un trialkoyl-aluminium, un halogénure d'alkoylaluminium, un alcoxyde d'alkoylaluminium, un siloxyde d'alkoylaluminium et un produit de réaction d'un trialkoylaluminium et d'un diène conjugué.

24.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l' α -oléfine est l'éthylène.

25.- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la polymérisation de l'éthylène est menée à une pression partielle d'éthylène comprise entre 1 et 25×10^6 Pa à une température de polymérisation comprise entre 150 et 300°C.

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

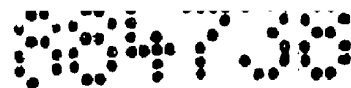
27.- Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que l' α -oléfine autre que l'éthylène est une -oléfine possédant de 3 à 20 atomes de carbone.

28.- Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que le polyène est du butadiène ou de l'isoprène.

29.- Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le rapport molaire de l' α -oléfine ou du polyène à l'éthylène est au plus de 5.

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

31.- Catalyseur utilisé dans la polymérisation



d'une α -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 α , p , q , r et s représentent des nombres égaux ou supérieurs à 0 indépendamment,

β est un nombre supérieur ou égal à 1,

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

$$10 \quad 0 \leq (r + s) / (\alpha + \beta) < 2,$$

m est la valence de M ,

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

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 ou un composé (iii) de titane et de 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 de Ti ou le nombre d'atomes (Ti+V) dans (A) étant compris entre 3 et 500.

25

32. Procédé en substance comme décrit.

33. Catalyseur en substance comme décrit.

Bruxelles, le 12 août 1980.

P.Pon. Société : ASAHI KASEI KOGYO
KABUSHIKI KAISHA.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).