

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 18.01.91.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 24.07.92 Bulletin 92/30.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : BP CHEMICALS S.N.C. — FR.

⑵ Inventeur(s) : Speakman John.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : BP Chemicals S.N.C (J.P. Dufrene).

⑸ Préparation d'un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome, et utilisation du catalyseur.

⑹ La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome et associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire. Ce procédé est caractérisé en ce que dans une première étape, on imprègne le support granulaire avec au moins un composé organométallique d'un métal appartenant au groupe IIa ou IIIa de la classification périodique des éléments et avec au moins un composé de chrome et en ce que dans une deuxième étape, on réalise un traitement thermique d'activation du support imprégné obtenu à l'issue de la première étape, de façon à obtenir un catalyseur actif pour la polymérisation des alpha-oléfines. L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur obtenu pour la polymérisation ou la copolymérisation des alpha-oléfines, notamment de l'éthylène.

FR 2 671 802 - A1



La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome, associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par un traitement thermique. Elle concerne également l'utilisation de ce catalyseur pour la polymérisation ou la copolymérisation des alpha-oléfines, et plus particulièrement de l'éthylène.

Il est déjà connu de polymériser l'éthylène, seul ou en mélange avec d'autres alpha-oléfines en présence de catalyseurs comprenant un composé d'oxyde de chrome, associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique. Ces catalyseurs, utilisés dans la polymérisation des alpha-oléfines et en particulier de l'éthylène, ont été décrits dans de nombreux brevets, tels que par exemple les brevets britanniques n°790.195 et n°804.641.

Il est connu que ces catalyseurs peuvent être préparés par dépôt d'un composé du chrome tel qu'un oxyde de chrome, ou d'un composé pouvant être transformé par calcination en oxyde de chrome, sur un support granulaire à base d'oxyde réfractaire, puis par activation à l'aide d'un traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter, de telle sorte qu'à la fin du traitement thermique le composé du chrome soit au moins partiellement à l'état hexavalent. Il existe par ailleurs de nombreuses méthodes pour modifier ces catalyseurs notamment en y incorporant des composés du titane, du fluor ou des composés organométalliques.

En particulier selon le brevet britannique GB 1429174, il est connu de préparer un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome et contenant du titane au moyen d'un procédé dans lequel un support à base d'un oxyde réfractaire est soumis à un premier traitement thermique en présence d'un composé de titane, puis imprégné d'un composé de chrome et enfin soumis à un deuxième traitement thermique, dit d'activation, pour produire un catalyseur actif. Selon la demande de brevet européen EP 364 635 il est également connu de modifier un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome associé à un support granulaire, en le combinant avec un oxyde d'un élément du groupe IIA

de la classification périodique des éléments, après avoir été préalablement activé à l'aide d'un traitement thermique. Cependant les deux catalyseurs obtenus par les procédés décrits précédemment ne permettent pas de fabriquer des polyéthylènes ayant un faible indice de fluidité ainsi qu'une répartition des masses moléculaires étroite. Par ailleurs ils ne permettent pas non plus de fabriquer des polyéthylènes ayant une grande résistance à l'impact.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome, et associé à un support granulaire. Le catalyseur obtenu est adapté à la polymérisation des alpha-oléfines et permet notamment de fabriquer des polyéthylènes ayant un faible indice de fluidité, et une répartition des masses moléculaires plus étroite que celle obtenue avec un catalyseur à base d'oxyde de chrome de composition identique mais préparé selon un autre procédé. Par ailleurs les polyéthylènes obtenus ont une meilleure résistance à l'impact.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome et associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire caractérisé en ce que dans une première étape on imprègne le support granulaire avec au moins un composé organométallique d'un métal appartenant au groupe IIa ou IIIa de la classification périodique des éléments et avec au moins un composé de chrome et en ce que dans une deuxième étape on réalise un traitement thermique d'activation du support imprégné obtenu à l'issue de la première étape.

La présente invention repose donc sur le principe surprenant que le catalyseur doit contenir un support granulaire, du chrome et un métal du groupe IIa ou IIIa, et qu'avant utilisation il doit être activé par un traitement thermique alors qu'il contient préalablement ces trois constituants. Dans le cas contraire, s'il est activé alors qu'il ne contient pas ces trois constituants, on a observé qu'on obtient un catalyseur qui n'a pas les propriétés voulues et en particulier, qui est peu adapté à la fabrication de polyéthylène ayant une résistance élevée à l'impact.

5

10

15

20

25

30

35

Lors de la première étape du procédé de l'invention, il est essentiel de préparer un support granulaire imprégné d'au moins un composé de chrome et d'au moins un composé organométallique. Ce support imprégné peut être préparé au moyen d'une ou plusieurs opérations d'imprégnation, une opération d'imprégnation consistant à mettre le support granulaire en contact avec le composé à imprégner sur le support granulaire. En particulier il peut être préparé par une mise en contact du support granulaire simultanément avec le composé de chrome et le composé organométallique ou avec un mélange de ces deux composés préparé au préalable. Il peut également être préparé par deux mises en contact réalisées l'une à la suite de l'autre, par exemple en mettant le support granulaire successivement en contact avec le composé organométallique, puis avec le composé de chrome ou inversement avec le composé de chrome puis avec le composé organométallique.

Une opération d'imprégnation s'effectue généralement à une température comprise entre 0 et 1000°C de préférence entre 15 et 950°C et dure de 2 à 120 minutes, de préférence de 5 à 90 minutes. Elle peut s'effectuer à sec par exemple en introduisant le composé à imprégner dans un lit fluidisé contenant le support granulaire maintenu à l'état fluidisé à l'aide d'une circulation ascendante d'un gaz. Ce gaz de fluidisation est un gaz sec, c'est à dire contenant moins de 10 et de préférence moins de 2 volumes par million d'eau et est inerte vis à vis du composé à imprégner. Le plus souvent on utilise de l'azote. Le composé à imprégner peut être introduit dans le lit fluidisé tel quel, en suspension ou en solution dans un hydrocarbure linéaire ou cyclique ayant de 3 à 12 atomes de carbone tel que le benzène, le toluène, les xylènes, le n-heptane, le n-héxane ou encore le cyclohexane. Une solution ou une suspension peut contenir de 0,01 à 1 mole par litre de composé à imprégner, ainsi qu'éventuellement un agent solubilisant du composé à imprégner tel qu'un alcool. Le plus souvent on considère qu'une imprégnation est sensiblement terminée lorsque tout le composé à imprégner est totalement introduit dans le réacteur à lit fluidisé. Par ailleurs une opération d'imprégnation peut également être effectuée dans un solvant du composé à imprégner, maintenu de préférence

agité. Ce solvant est de préférence volatil et est évaporé avant ou lors de tout traitement thermique du support granulaire.

5 Le support granulaire à base d'oxyde réfractaire peut être par exemple de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de zirconium, de l'oxyde de thorium, de l'oxyde de titane ou des mélanges ou des copré-

10 cipités de deux ou plusieurs de ces oxydes. Il peut être obtenu par divers procédés connus, notamment par précipitation des composés de silicium, tels que la silice, à partir d'une solution de silicate d'un métal alcalin, ou bien par coprécipitation d'un gel ou d'un hydrogel d'oxyde réfractaire à partir de solutions comprenant au moins deux

15 composés choisis parmi les composés du silicium, du titane, du zirconium, du thorium ou de l'aluminium. De tels procédés sont en particulier décrits dans les brevets américains n°4.053.436 et n°4.101.722. Le support granulaire présente avantageusement une surface spécifique (BET) comprise entre 50 et 1000 m²/g, un volume poreux allant de 0,5 à

20 5 ml/g et peut être constitué de particules ayant un diamètre moyen en masse compris entre 30 et 250 microns, de préférence entre 50 et 200 microns. Il comporte des fonctions hydroxyle et est de préférence exempt d'eau libre au moment de son utilisation dans la préparation du catalyseur. Pour cela, préalablement au procédé de l'invention, il peut être débarrassé de l'eau libre par des moyens connus en eux-

25 mêmes, tels qu'un traitement thermique à une température comprise entre 100°C et 950°C.

30 Le composé du chrome peut être un oxyde de chrome par exemple de formule CrO₃, ou un composé de chrome pouvant être transformé par calcination en oxyde de chrome lors d'un traitement thermique effectué sous atmosphère non réductrice, tel que par exemple un nitrate ou un sulfate de chrome, un chromate d'ammonium, un carbonate, un acétate ou un acétylacétonate de chrome ou un chromate de tertio-butyle. Il est utilisé en une quantité qui représente de 0,005 à 1 millimole, de préférence de 0,02 à 0,5 millimole de chrome par gramme de support granulaire. Cette quantité est imprégnée au support granulaire au moyen d'une ou plusieurs imprégnations.

Le composé organométallique du métal du groupe IIA ou IIIA est de préférence un composé du magnésium, du bore ou de l'aluminium. Le plus souvent on utilise un composé organoaluminique, tel que le tri-n-octylaluminium, ou le tri-n-butylaluminium ou un composé organomagnésien tel que le diisobutylmagnésium, le di-n-butylmagnésium, le diéthylmagnésium et le di(méthyl-2, pentoxy) magnésium. On peut également utiliser le triéthylbore. Ce composé organométallique est utilisé en une quantité qui représente de 0,05 à 4 millimoles, de préférence de 0,2 à 2 millimoles de métal par gramme de support granulaire. Cette quantité est imprégnée au support granulaire en une ou plusieurs fois.

Par ailleurs, préalablement à l'étape d'activation du catalyseur, le support granulaire peut être imprégné, avec d'autres composés, en plus du composé organométallique et du composé de chrome. En particulier il peut être imprégné avec un ou plusieurs composés d'un métal de transition, différent du chrome, appartenant aux groupes IV, V ou VI de la classification périodique des éléments tel que le titane, le vanadium, l'hafnium ou le zirconium. Ce composé de métal de transition peut être utilisé en une quantité représentant de 0,05 à 4 et de préférence de 0,2 à 2 millimoles de métal de transition par gramme de support granulaire. Selon une variante particulièrement intéressante du procédé de l'invention, lorsqu'on réalise plusieurs opérations d'imprégnation successives, on peut effectuer un traitement thermique intermédiaire du support granulaire entre deux opérations d'imprégnation. Ce traitement intermédiaire est destiné à améliorer les performances du catalyseur final et en particulier à améliorer l'imprégnation puis la fixation des différents composés sur le support granulaire. Ce traitement intermédiaire est réalisé le plus souvent à une température allant de 400 à 1000°C de préférence de 700 à 950°C et dure environ de 10 minutes à 24 heures, de préférence de 30 minutes à 8 heures. D'une manière indifférente il est réalisé sous atmosphère réductrice, inerte ou oxydante. Cette atmosphère est une atmosphère sèche c'est à dire contenant moins de 10 et de préférence moins de 2 volumes par million (vpm) de vapeur d'eau. Ce traitement est généralement effectué dans un réacteur à lit fluidisé équipé d'un

moyen de chauffage et contenant le support granulaire à l'état fluidisé à l'aide d'une circulation ascendante d'un gaz. Ce gaz de fluidisation est de préférence de l'azote. A titre d'exemple afin d'obtenir le support imprégné, le support granulaire peut successivement être imprégné avec le composé organométallique, puis soumis à un traitement thermique intermédiaire puis imprégné avec le composé de chrome.

Dans une seconde étape du procédé, le support imprégné d'au moins du composé organométallique et du composé de chrome, doit être soumis à un traitement thermique, dit d'activation, dans des conditions telles qu'il soit transformé en un catalyseur actif pour la polymérisation des alpha-oléfinés. Ce traitement d'activation est le plus souvent réalisé à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se frifter. La température d'activation est généralement comprise entre 250°C et 1200°C et de préférence comprise entre 350 et 1000°C. D'une manière générale, plus la température d'activation est basse plus la masse moléculaire du polymère obtenu avec ce catalyseur est élevée. La durée du traitement d'activation peut être comprise entre 5 minutes et 24 heures, de préférence comprise entre 30 minutes et 15 heures. A la fin du traitement d'activation on préfère que le chrome se trouve au moins partiellement à l'état hexavalent. Toutefois on obtient néanmoins un catalyseur actif si le chrome se trouve à un état de valence inférieur à 6. Le traitement d'activation est réalisé sous une atmosphère non réductrice, de préférence sous une atmosphère oxydante. On peut également opérer sous vide. En général le traitement d'activation est effectué sous une atmosphère oxydante constituée d'un mélange gazeux comprenant de l'oxygène, tel que par exemple l'air. Par ailleurs le traitement d'activation est réalisé sous une atmosphère anhydre et le catalyseur obtenu doit être conservé à l'abri de l'humidité.

Selon une variante du procédé, on peut effectuer le traitement d'activation en présence de composés du fluor choisis parmi l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate et l'hexafluorosilicate d'ammonium, et éventuellement en présence d'un composé du titane

choisi parmi les alcoolates du titane, cette méthode permettant avantageusement d'accroître l'activité de ces catalyseurs ou de modifier les propriétés des polyoléfines produites. Par exemple, le brevet américain n° 3.130.188 décrit un catalyseur supporté à base d'oxyde de chrome, ce catalyseur étant obtenu notamment par l'opération dite d'activation en présence d'un composé du fluor, tel qu'un fluorosilicate d'ammonium. Une autre méthode, décrite dans le brevet britannique n° 1.391.771, consiste à effectuer l'opération dite d'activation du catalyseur supporté à base d'oxyde de chrome en présence d'une part d'un composé du titane, tel qu'un alcoolate de titane, par exemple le tétraisopropoxyde de titane, et d'autre part d'un composé du fluor, tel que l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate ou l'hexafluorosilicate d'ammonium. La teneur en fluor dans ces catalyseurs est, de préférence, comprise entre 0,05 et 8 % en poids.

Dans la pratique, comme toutes les opérations décrites précédemment, et notamment le traitement thermique intermédiaire éventuel, le traitement thermique d'activation peut être réalisé dans un réacteur à lit fluidisé contenant le support granulaire imprégné. Aussi, selon un mode particulier du procédé de l'invention, le catalyseur peut être entièrement préparé d'une façon continue, dans un même réacteur à lit fluidisé, dans lequel on introduit les différents composés à imprégner sur le support granulaire et on réalise les différents traitements thermiques. Cependant lors des différentes opérations à effectuer pour la préparation du catalyseur, les conditions de fluidisation peuvent être changées, notamment la température du réacteur et le gaz de fluidisation. En général, en tant que gaz de fluidisation, on utilise de l'azote pour toutes les opérations qui précèdent le traitement thermique d'activation et de l'air pour ce dernier.

La présente invention concerne également un catalyseur contenant au moins un support granulaire, du chrome et un métal du groupe IIA ou IIIA, qui peut être obtenu selon le procédé de l'invention décrit auparavant. Un tel catalyseur peut être utilisé dans des conditions industrielles pour polymériser ou copolymériser

une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone. Il convient particulièrement bien à la polymérisation de l'éthylène et à la copolymérisation de l'éthylène avec au moins une alpha-oléfine comportant de 3 à 12 atomes de carbone telle que le propylène, le butène-1, l'octène-1, le méthyl-4 pentène-1, ou encore le décène-1. Ainsi on a constaté que ce catalyseur était bien adapté à la fabrication de polymères de l'éthylène ayant de 0 à 30 % en poids d'au moins une alpha-oléfine, parmi lesquels on distingue les polyéthylènes haute densité, les polyéthylènes basse densité linéaires et les polyéthylènes de très basse densité linéaires. Les polyéthylènes fabriqués ont une densité allant le plus souvent de 0,900 à 0,965, un indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg faible qui peut aller de 0,005 à 2 et de préférence de 0,05 à 1 g/10 minutes et une répartition des masses moléculaires relativement étroite, pour un catalyseur à base d'oxyde de chrome, caractérisée par un rapport de la masse moléculaire en poids Mw sur la masse moléculaire en nombre Mn allant de 4 à 15 et plus particulièrement de 4,5 à 6,5. Par ailleurs, ils possèdent une bonne résistance à l'impact. En conséquence, l'invention comprend les polymères contenant au moins une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone que l'on peut préparer à l'aide du catalyseur de l'invention. Ces polymères peuvent être utilisés pour fabriquer des objets finis, notamment par extrusion-soufflage.

Le catalyseur peut être mis en oeuvre en suspension ou de préférence en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement. Il est avantageusement utilisé en présence d'un deuxième composé organométallique d'un métal appartenant aux groupes I et III de la classification périodique des éléments tel qu'un composé organomagnésien, organozincique, ou organoaluminique. Le catalyseur et le deuxième composé organométallique sont généralement utilisés dans des proportions telles que le rapport molaire de la quantité de métal du deuxième composé organométallique à la quantité de chrome du catalyseur est compris entre 0,005 et 5. La réaction de (co)polymérisation d'une alpha-oléfine peut être réalisée à une température comprise environ entre 0°C et 120°C, de préférence entre 65°C et 115°C

et en phase gazeuse sous une pression allant de 0,1 à 5 MPa. Le catalyseur préparé selon l'invention peut être mis en oeuvre en l'état ou après avoir subi une opération de prépolymérisation d'oléfines, effectuée en une ou plusieurs étapes en phase gazeuse et/ou en suspension dans un milieu d'hydrocarbure liquide. L'opération de prépolymérisation conduit à accroître la taille des particules du catalyseur tout en conservant la morphologie de ces dernières. Elle consiste à mettre en contact le catalyseur et le deuxième composé organométallique avec une ou plusieurs alpha-oléfines. La réaction de prépolymérisation peut être poursuivie tout en conservant au catalyseur une activité convenable jusqu'à obtention de 10 à 500 g de préférence de 30 à 250 g de polymère par millimole de chrome.

Mesure de la répartition des masses moléculaires

Dans les exemples et la description la répartition des masses moléculaires d'un polymère est calculée suivant le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , à la masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , du polymère, à partir d'une courbe de répartition des masses moléculaires obtenue au moyen d'un chromatographe par perméation sur gel de marque WATERS 150 C^(R) (High Temperature Size Exclusion Chromatograph), les conditions opératoires étant les suivantes :

- solvant, trichloro-1, 2, 4 benzène
- débit solvant : 1 ml/minute
- trois colonnes de marque SHODEX^(R) E AT 80 M/S
- température : 150°C
- concentration échantillon : 0,1 % en poids
- volume d'injection : 500 microlitres
- détection par un réfractomètre intégré au chromatographe
- étalonnage à l'aide d'un polyéthylène haute densité vendu par BP CHEMICALS S.N.C. sous l'appellation commerciale RIGIDEX^(R) 6070 : $M_w = 65\ 000$ et $M_w/M_n = 4$, $IF_2 = 6$, et

d'un polyéthylène haute densité ayant : $M_w = 210\ 000$ et $M_w/M_n = 17,5$.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent la présente invention.

5

Exemple 1

Préparation d'un catalyseur (A)

10

On opère dans un réacteur à lit fluidisé constitué essentiellement d'un cylindre vertical de 75 cm de hauteur et de 5 cm de diamètre surmonté d'une enceinte de tranquillisation. Ce réacteur est muni d'une sole de fluidisation constitué de quartz poreux disposé dans la partie inférieure du cylindre, d'une résistance chauffante et d'une alimentation en gaz de fluidisation qui circule selon une

15

vitesse ascensionnelle de 12 cm/s.

Le réacteur étant maintenu à 60°C et le gaz de fluidisation étant de l'azote sec contenant moins de 2 vpm d'eau, on y introduit 50 g de silice vendue sous la marque EP 10 (R) par la société CROSFIELD (Grande Bretagne). Après cette introduction, le réacteur est chauffé à 200°C pendant 2 heures puis est refroidi à 60°C. A cette température on y introduit 5,7 g de dibutylmagnésium en 15 minutes. Une heure après cette introduction, le réacteur est chauffé à 900°C pendant 1 heure puis est refroidi à 60°C. A cette température on y introduit une suspension préparée préalablement et contenant 100

20

25

30

35

ml de cyclohexane, 0,28 g de tertibutanol et 0,7 g d'acétylacétonate de chrome (III), en 75 minutes. Au bout de ce temps, le réacteur est chauffé à 300°C pendant 1 heure. Puis le gaz de fluidisation est remplacé par de l'air contenant moins de 2 vpm d'eau, et le réacteur est chauffé à 815°C pendant 4 heures, puis à 300°C pendant une heure. Au bout de ces 5 heures, le gaz de fluidisation est remplacé par de l'azote sec et le réacteur est maintenu à la température ambiante voisine de 20°C. Dans ces conditions on récupère un catalyseur (A) actif et prêt à l'emploi que l'on conserve sous azote et à l'abri de l'humidité.

Exemple 2

Préparation d'un catalyseur (B)

5 On opère dans un réacteur identique à celui utilisé à l'exemple 1.

10 Le réacteur étant maintenu à 60°C, et le gaz de fluidisation étant de l'azote sec contenant moins de 2 vpm d'eau, on y introduit 50 g de silice vendue sous la marque SG 332 R par la société GRACE (Etats-Unis). Après cette introduction, le réacteur est chauffé à 200°C pendant 2 heures, puis est refroidi à 60°C. A cette température, on y introduit 8,25 g de di(méthyl-2, pentoxy) magnésium en 15 minutes. Une heure après cette introduction, le réacteur est chauffé à 900°C pendant 4 heures, puis est refroidi à 60°C. A cette température, on y introduit une suspension préparée préalablement et contenant 100 ml de cyclohexane, 1,42 g de tertlobutanol et 3,36 g d'acétylacétonate de chrome (III), en 75 minutes. Au bout de ce temps, le réacteur est chauffé à 300°C pendant 1 heure. Puis le gaz de fluidisation est remplacé par de l'air contenant moins de 2 vpm d'eau et le réacteur est maintenu à 400°C pendant 4 heures, puis à 300°C pendant 1 heure. Au bout de ces 5 heures, le gaz de fluidisation est remplacé par de l'azote sec et le réacteur est maintenu à la température ambiante voisine de 20°C. Dans ces conditions on récupère un catalyseur (B) actif et prêt à l'emploi que l'on conserve sous azote et à l'abri de l'humidité.

Exemple 3

Préparation d'un catalyseur (C)

30 On opère exactement comme à l'exemple 2 excepté le fait que l'on utilise 13,6 g de tri-n-octylaluminium au lieu de 8,25 g de di(méthyl-2, pentoxy) magnésium. Dans ces conditions on récupère un catalyseur (C) actif et prêt à l'emploi que l'on conserve sous azote et à l'abri de l'humidité.

35

Exemple 4

Préparation d'un catalyseur (D)

5 On opère exactement comme à l'exemple 2, excepté le fait que l'on utilise un mélange contenant 6,8 g de tri-n-octylaluminium et 4,1 g de di(méthyl-2,pentoxy) magnésium au lieu de 8,25 g de di(méthyl-2, pentoxy) magnésium. Dans ces conditions on récupère un catalyseur (D) actif et prêt à l'emploi que l'on conserve sous atmosphère d'azote et à l'abri de l'humidité.

10

Exemple 5

Préparation d'un catalyseur (E)

15 On opère exactement comme à l'exemple 2, excepté le fait que l'on utilise 2,8 g de triéthylbore au lieu de 8,25 g de (méthyl-2, pentoxy) magnésium. Dans ces conditions on récupère un catalyseur (E) actif et prêt à l'emploi que l'on conserve sous atmosphère d'azote et à l'abri de l'humidité.

20

Exemple 6 (comparatif)

Préparation d'un catalyseur (F)

25 On opère exactement comme à l'exemple 1, excepté le fait que l'on n'utilise pas de dibutylmagnésium et le fait que l'on ne réalise pas le traitement thermique d'une heure à 900°C. Dans ces conditions on récupère un catalyseur (F) actif et prêt à l'emploi que l'on conserve sous azote et à l'abri de l'humidité.

30

35

Exemple 7 (comparatif)Préparation d'un catalyseur (G)

5 On opère exactement comme à l'exemple 2, excepté le fait que l'on utilise 11,8 g de tétraisopropylate de titane au lieu de 8,25 g de di(méthyl-2, pentoxy) magnésium et le fait que l'on utilise une solution contenant 100 ml de cyclohexane, 1,42 g de tertiobutanol et 10 0,96 g de trioxyde de chrome (CrO₃) au lieu de la suspension contenant 100 ml de cyclohexane, 1,42³ g de tertiobutanol et 3,36 g d'acétylacétonate de chrome (III). Dans ces conditions, on récupère un catalyseur (G) actif et prêt à l'emploi que l'on conserve sous atmosphère d'azote et à l'abri de l'humidité.

Exemples 8 à 14Polymérisation de l'éthylène

20 Dans un réacteur en inox maintenu sous une pression de 0,1 MPa d'azote, d'un volume de 2,6 litres et équipé d'un agitateur pour poudre sèche tournant à 350 tours à la minute, on introduit à titre de 25 poudre de charge 200 g d'un polyéthylène parfaitement anhydre et provenant d'une réaction précédente, 0,19 millimole de triéthylaluminium puis 200 mg de catalyseur choisi parmi les catalyseurs (A) à (G) des exemples 1 à 7. Le réacteur est alors chauffé à 100°C et on y introduit de l'hydrogène jusqu'à obtention 30 d'une pression totale de 1,5 MPa puis de l'éthylène, suivant un débit constant de 200 g/heure pendant 2 heures. Au bout de ce temps, on récupère environ 600 g de polyéthylène dont l'indice de fluidité IF mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg et exprimé en g/10^{2,16} minutes est indiqué dans le tableau 1.

Tableau 1

=====

5

| Exemples | Catalyseur | IF 2,16 | Mw/Mn |
|-----------------|------------|---------|-------|
| 8 | A | 0,55 | 5,8 |
| 9 | B | 0,30 | - |
| 10 | C | 0,35 | - |
| 11 | D | 0,35 | - |
| 12 | E | 0,25 | - |
| 13 (comparatif) | F | 0,60 | 7 |
| 14 (comparatif) | G | 6,5 | - |

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de préparation d'un catalyseur à base d'un composé d'oxyde de chrome et associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire caractérisé en ce que dans une première étape on imprègne le support granulaire avec au moins un composé organométallique d'un métal appartenant au groupe IIa ou IIIa de la classification périodique des éléments et avec au moins un composé de chrome, et en ce que
- 10 dans une deuxième étape on réalise un traitement thermique d'activation du support imprégné obtenu à l'issue de la première étape.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organométallique est choisi parmi les composés du magnésium, du bore ou de l'aluminium.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé de chrome est un oxyde de chrome ou un composé pouvant être transformé en oxyde de chrome par calcination lors d'un traitement thermique réalisé sous atmosphère non réductrice.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support granulaire est de la silice ou de l'alumine ou un mélange de ces deux oxydes réfractaires.
- 30 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support imprégné est préparé au moyen de plusieurs opérations d'imprégnation.
- 35 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'entre deux opérations d'imprégnation on effectue un traitement thermique intermédiaire du support granulaire.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le traitement thermique intermédiaire est effectué à une température allant de 400°C à 1000°C.

5

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on imprègne le support granulaire avec un composé à imprégner à une température comprise entre 0 et 1000°C.

10

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la deuxième étape du procédé est réalisée à une température comprise entre 250 et 1200°C.

15

10. Catalyseur contenant au moins un support granulaire, du chromé et un métal du groupe IIA ou IIIA, qui peut être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

20

11. Utilisation du catalyseur selon la revendication 10, pour polymériser ou copolymériser une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone.

12. Polymère contenant au moins une alpha-oléfine ayant de 2 à 12 atomes de carbone qui peut être préparé à l'aide du catalyseur selon la revendication 10.

25

13. Objets finis fabriqués avec un polymère selon la revendication 12.

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9100830
FA 451602

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| A | FR-A-2 274 632 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LTD.) * page 10, ligne 1 - ligne 27 * --- | 1 |
| A | EP-A-314 385 (MOBIL OIL CORPORATION) * abrégé * --- | 1 |
| A | EP-A-275 675 (BP CHEMICALS LTD) * revendication 1 * ----- | 1 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| | | C08F |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 02 OCTOBRE 1991 | | SERRAVALLE M. |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)