

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 23871

⑤4 Procédé de production d'un copolymère d'éthylène.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 210/02, 2/18, 4/62.

②2 Date de dépôt..... 21 décembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 27 décembre 1980, n° 185452/1980.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 2-7-1982.

⑦1 Déposant : NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD., société de droit japonais, résidant au Japon.

⑦2 Invention de : Kazumi Tsubaki, Noriaki Koto et Toyohiko Abe.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Malémont,
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé de production d'un copolymère d'éthylène et elle concerne, plus particulièrement, un procédé de production d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine par utilisation d'un catalyseur doté d'une activité catalytique élevée et permettant d'éliminer le stade de séparation du résidu du catalyseur, avec formation d'un copolymère possédant d'excellentes propriétés de pulvérulence et ce, dans le cadre d'un procédé de polymérisation en suspension.

Depuis quelque temps diverses propositions ont été présentées concernant un procédé de production d'une polyoléfine ayant de bonnes caractéristiques de stéréospécificité avec un rendement exceptionnellement élevé en polymère, procédé mettant en oeuvre un métal de transition et un composant catalytique solide obtenu consistant en fixant un composé de transition et un donneur d'électrons sur un support.

Parmi les suggestions de cette nature, la Demanderesse a proposé l'emploi d'un système catalytique comprenant un composé d'organo-aluminium et un composant catalytique solide obtenu en faisant réagir un halogénure de titane avec un produit de réaction d'un halogénure d'aluminium ou de silicium avec le produit de réaction d'un composé spécifique de silicium et d'un réactif de Grignard en présence d'un ester d'acide organique, comme expliqué dans la demande de brevet japonais non examinée n° 107987/1979.

Le système catalytique n'assure pas une productivité élevée en polymère par unité de composant catalytique solide quand on utilise le système catalytique pour l'homopolymérisation de l'éthylène.

La présente invention a pour objet un procédé de production d'un copolymère d'éthylène présentant une résistance élevée aux chocs de traction, avec une productivité importante en polymère.

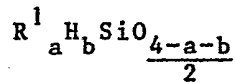
L'invention vise encore à fournir un procédé de production d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine en C_4-C_{10} , possédant d'excellentes propriétés de pulvérulence, comme par exemple une masse volumique apparente élevée et une répartition granulométrique étroite et ce, dans le cas d'un procédé de polymérisation en suspension.

L'invention a encore pour objet un procédé de production d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine en C_4-C_{10} possédant une excellente résistance aux chocs de traction.

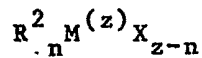
Pour réaliser les objectifs indiqués ainsi que certains

autres, l'invention fournit un procédé de production d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine en C_4-C_{10} , qui consiste :

à former un système catalytique de polymérisation en faisant réagir un réactif de Grignard avec un hydropolysiloxane à chaîne
5 ou cyclique contenant le motif



(R^1 représente un radical alkyle, aryle, aralkyle, alcoxy ou aryloxy ; a représente 0,1 ou 2 ; b représente 1, 2 ou 3 et la somme
10 $a + b$ est inférieure ou égale à 3) pour former un produit de réaction (a) ; à faire réagir le produit de réaction (a) avec au moins un composé de formule



15 (R^2 représente un fragment d'hydrocarbure en C_1-C_{12} ; M représente Al ou Si ; z représente un nombre atomique de 3 ou 4 ; X représente un atome d'halogène ; n représente 0, 1 ... (z-1) en présence d'un solvant hydrocarboné aromatique à une température inférieure à
20 $85^\circ C$ pour obtenir un produit de réaction (b) ; et à faire réagir ce produit (b) avec au moins un halogénure de titane en présence d'un ester d'acide organique (c) pour obtenir ainsi un composant catalytique solide (A), à ajouter un composé d'organo-aluminium (B) et à polymériser ensuite l'éthylène et une α -oléfine en C_4-C_{10}
25 en présence d'une quantité catalytique du système catalytique de polymérisation au sein d'un solvant hydrocarboné inerte ou sous une forme liquide de α -oléfine en C_4-C_{10} dans laquelle l'éthylène est dissous.

Lors de la copolymérisation de l'éthylène et d'une α -oléfine,
30 ne, le rendement en copolymère d'éthylène par rapport au composé de titane dans le catalyseur et le rendement en copolymère d'éthylène par rapport au composant catalytique solide (A) sont extrêmement élevés et on ne constate pratiquement aucun effet fâcheux de l'halogénure de titane etc ... dans le copolymère, et ceci sans
35 avoir recours à un stade coûteux d'élimination du résidu du catalyseur.

En outre, le copolymère d'éthylène obtenu par le procédé de polymérisation en suspension présente une forme sphérique régulière,
40 une masse volumique apparente élevée et une répartition granulométrique étroite, en particulier une faible teneur en poudre fine dont

les particules ont un diamètre inférieur à 105 microns , cette teneur étant inférieure ou égale à 5 % de telle sorte que la suspension du copolymère ou le copolymère séché présente une excellente fluidité et se prête avantageusement et facilement à divers
5 traitements.

Le copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine en C_4-C_{10} (représentant de 0,5 à 10 % en moles) qu'on obtient par le procédé selon l'invention présente d'excellentes propriétés mécaniques telles que la résistance aux chocs, la résistance à la fissuration
10 sous contrainte et la transparence, en particulier une excellente résistance aux chocs de traction et de très bonnes propriétés permettant la production de pellicules, de conduites, d'articles moulés par injection ou d'articles moulés par rotation.

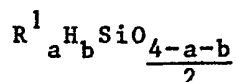
Le composant catalytique solide (A) selon l'invention peut
15 être préparé par réaction d'un composé d'aluminium ou de silicium avec le produit de réaction (a) d'un hydropolysiloxane et d'un réactif de Grignard, puis réaction de ce produit de réaction avec un halogénure de titane en présence d'un ester d'acide organique, de telle sorte que la préparation du composant catalytique solide
20 est simple et que l'on peut obtenir facilement un composant catalytique solide de qualité uniforme et dans des conditions de haute reproductibilité. Les avantages industriels qui en découlent sont très importants.

Il est surprenant d'aboutir à une productivité élevée en
25 copolymère dans le cas d'un copolymère d'éthylène/ α -oléfine puisque le système catalytique selon l'invention ne possède pas une forte activité catalytique dans le cas de l'homopolymérisation de l'éthylène. La raison n'en est pas évidente mais on pense qu'un certain effet synergique se produit entre l' α -oléfine et le
30 composant catalytique solide (A) ou le système catalytique, effet synergique qui contribue à une augmentation de l'activité catalytique.

On va maintenant décrire plus en détail le procédé selon l'invention.

35 On peut préparer comme suit le composant catalytique solide (A) utilisé dans le procédé.

L'hydropolysiloxane utilisé pour la préparation du produit de réaction (a) est un hydropolysiloxane à chaîne ou cyclique contenant le motif :

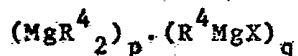


(R¹ est un radical organique monovalent choisi parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, alcoxy et aryloxy ; a représente 0, 1 ou 2 ; b représente 1, 2 ou 3 et la somme a + b est inférieure ou égale à 3) qui est un composé présentant un degré approprié de polymérisation ou un mélange de tels composés et qui peut aller d'un liquide de faible viscosité ayant un faible degré de polymérisation jusqu'à une graisse ou une cire ayant un degré de polymérisation élevé et une viscosité de 100 000 cs à 25°C, ce produit pouvant également être solide.

Les groupes terminaux de l'hydroxypolysiloxane n'influent pas fortement sur l'activité et peuvent être des groupes inertes quelconques tels que des radicaux trialkyl-silyle.

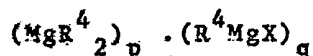
Les hydropolysiloxanes appropriés sont notamment les composés suivants : tétraméthyl-disiloxane, diphényl-disiloxane, triméthylcyclotrisiloxane, tétraméthylcyclotétrasiloxane, méthylhydro-polysiloxane, phénylhydro-polysiloxane, éthoxyhydro-polysiloxane, cyclooctylhydro-polysiloxane et chlorophénylhydro-polysiloxane.

Le réactif de Grignard utilisé pour la préparation du produit de réaction (a) est un composé de formule



(R⁴ est un fragment hydrocarboné ; X est un atome d'halogène ; p et q sont des nombres de 0 à 1 et la somme p + q = 1) ou un complexe étheré de ce composé ou encore un mélange de ce composé et de ce complexe, ce composé étant obtenu en faisant réagir un composé organique contenant un halogène avec du magnésium métallique.

Parmi les réactifs appropriés de Grignard, on peut citer R⁴MgX (p=0 et q = 1) qui est un composé de Grignard type ; le dihydrocarbyl-magnésium de formule R⁴₂Mg (p = 1 ; q = 0) ; d'autres halogénures d'organo-magnésium de formule



et leurs complexes étherés ; et leurs mélangés.

On peut préparer le réactif de Grignard par un procédé connu, par exemple dans un solvant du type éther, tel que l'éther diéthylique, l'éther dibutylique, ou le tétrahydrofurane, ou bien un solvant hydrocarboné tel que l'heptane, l'octane, le benzène et le

toluène en présence d'une quantité appropriée d'un agent de chélation tel qu'un éther ou une amine.

On peut préparer facilement le produit de réaction (a) utilisé selon l'invention en faisant réagir l'hydropolysiloxane de formule
5 indiquée avec le réactif de Grignard selon une technique appropriée.

Par exemple, on peut réaliser la réaction de l'hydropolysiloxane avec le réactif de Grignard en ajoutant goutte à goutte l'hydropolysiloxane au réactif de Grignard avec agitation et en chauffant le mélange pendant une durée convenable après cette
10 addition.

On effectue la réaction à la température ambiante puisqu'il s'agit d'une réaction exothermique sévère. Pour achever la réaction, il est préférable de maintenir le mélange à une température de 50 à 100°C pendant une durée de 1 à 5 heures bien qu'un tel
15 mode opératoire ne soit pas toujours indispensable. De préférence, le rapport molaire de l'hydropolysiloxane au réactif de Grignard (MgR^4 : Si) est de 0,05 à 1 : 1.

On peut utiliser le produit de réaction (a) sous forme d'un mélange pour préparer le produit de réaction (b). Quand on incorpore une forte proportion de l'éther du réactif de Grignard, une
20 partie ou la totalité du solvant est séparée du mélange de réaction qui contient le produit de réaction (a) et on ajoute un hydrocarbure aromatique inerte pour dissoudre le produit de réaction (a), la solution étant alors utilisée pour préparer le produit de
25 réaction (b). Le produit de réaction (a) possède la propriété de se dissoudre dans un solvant hydrocarboné aromatique tel que le toluène, le benzène ou le xylène. Ainsi, pour préparer le produit de réaction (b) dans des conditions uniformes et de haute reproductibilité, en vue d'obtenir un produit de réaction (b) possédant
30 une excellente caractéristique granulométrique, on dissout le produit de réaction (a) dans un solvant hydrocarboné aromatique pour former une solution qu'on utilise pour préparer le produit de réaction (b).

Le composé répondant à la formule



(R^2 est un fragment d'hydrocarbure en C_1 - C_{12} ; M représente Al ou Si ; z est la valence de M et est 3 ou 4 ; X est un atome d'halogène ; n est 0,1 ... (z-1)) est un composé d'aluminium ou de

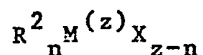
silicium contenant un halogène et peut être très divers selon les combinaisons de R^2 , n et z.

Dans le cas de $n = 0$, le composé est sous forme $M^{(z)}X_z$, comme par exemple les halogénures d'aluminium et de silicium.

5 Si R^2 est un radical alkyle, le composé peut être un halogénure d'alkyl-aluminium ou un halogénure d'alkyl-silicium.

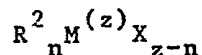
Parmi les composés appropriés, on peut mentionner les composés d'aluminium tels que le trichlorure, le tribromure et le triiodure d'aluminium, le chlorure de diéthylaluminium ou de
10 diisobutylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le dichlorure d'éthylaluminium ou d'isobutylaluminium ; et les composés de silicium tels que le tétrachlorure de silicium, le méthyl-trichlorosilane, le diméthyl-dichlorosilane, le triméthyl-monochlorosilane, l'éthyl-trichlorosilane, le butyl-trichlorosilane, le phényl-trichlorosilane et le tétrabromure de silicium.
15

Le composé répondant à la formule



peut être utilisé sous forme d'un mélange de tels composés.

20 On peut obtenir le produit de réaction (b) en faisant réagir le produit de réaction (a) avec un composé de formule



ou un mélange de tels composés.

25 On doit utiliser un solvant hydrocarboné aromatique tel que le benzène, le toluène ou le xylène, en qualité de solvant hydrocarboné inerte et on doit dissoudre le produit de réaction (a) dans le solvant sous forme d'une solution de sorte que la réaction se déroule régulièrement et qu'on obtient un produit de réaction uniforme (b) présentant une remarquable uniformité et dans des conditions
30 de haute reproductibilité, si bien qu'on obtient un composant catalytique solide uniforme (A) possédant une excellente uniformité et que le copolymère d'éthylène obtenu ensuite possède de très bonnes caractéristiques granulométriques dans le cas d'un procédé
35 de polymérisation en suspension.

On peut les faire réagir dans un rapport convenable. On préfère un rapport molaire de 0,1-10 : 1 du composé $R_n^2 M^{(z)} X_{z-n}$ au composant Mg dans le produit de réaction (a).

De préférence, la température de réaction est de 20 à 85°C

ce qui permet d'obtenir une polyoléfine présentant d'excellentes caractéristiques de particules, comme par exemple une très bonne masse volumique apparente et une excellente répartition granulométrique dans le cas d'un procédé de polymérisation en suspension.

- 5 Si la température est inférieure à 20°C, la réaction est trop lente et une longue durée est nécessaire pour la mener à bonne fin ; si au contraire la température dépasse 85°C, les caractéristiques granulométriques du produit de réaction (b) sont moins bonnes de sorte que les caractéristiques des particules du copolymère d'éthylène sont inférieures dans le cas d'une polymérisation en suspension ; en particulier la masse volumique apparente est plus basse.

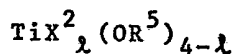
La température de la réaction et sa durée sont avantageusement comprises entre -10°C et 120°C et 5 minutes à 20 heures, surtout une température de 20 à 85°C et une durée de 1 à 8 heures.

- 15 On peut utiliser le produit de réaction (b) pour préparer le composant catalytique solide (A) sous forme du mélange de réaction ou après lavage du mélange de réaction avec un solvant hydrocarboné inerte tel que l'hexane, l'heptane ou le kérosène pour séparer et récupérer un produit de réaction insoluble (b).

- 20 Quand on utilise un halogénure d'alkyl-aluminium pour préparer le produit de réaction (b), la teneur en métal de transition dans le composant catalytique solide augmente fortement lors de la préparation du composant catalytique solide (A) et on ne peut pas obtenir de catalyseur à forte activité catalytique, ou bien le taux de formation d'un polymère isotactique peut être faible, si bien qu'on préfère séparer le produit de réaction (b) au cours d'un stade ultérieur.

- 30 Quand on utilise un produit de réaction (b) obtenu par lavage avec un solvant hydrocarboné inerte qu'on fait suivre d'une séparation et d'une récupération, on peut sécher le produit de réaction (b) par une technique de séchage sous vide etc. ou bien on peut le disperser dans un solvant hydrocarboné inerte.

- L'halogénure de titane servant pour la réaction avec le produit (b) en présence d'un ester d'acide organique (c) est un composé répondant à la formule



- (X² est un atome d'halogène ; R⁵ est un fragment d'hydrocarbure en C₁-C₈ ; λ est un nombre de 1 à 4). Parmi les halogénures appropriés de titane, on peut citer TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)Cl₃,

$Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ et $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$.

On peut effectuer la réaction du produit de réaction (b) avec l'halogénure de titane en présence ou en l'absence d'un solvant hydrocarboné inerte.

5 On peut les faire réagir dans un rapport molaire convenable, de préférence, de 0,1 à 150 moles d'halogénure de titane par mole de Mg dans le produit de réaction (b).

L'ester d'acide organique utilisé pour la réaction du produit (b) avec un halogénure de titane, peut être un ester acide
10 carboxylique aliphatique, un ester d'acide carboxylique aromatique ou un ester d'acide carboxylique alicyclique.

On préfère utiliser des esters d'acides carboxyliques aromatiques tels que les benzoates, les toluates et les anisates, de méthyle et d'éthyle.

15 La proportion de l'ester d'acide organique (c) peut aller de 0,1 à 20 moles et de préférence, de 0,5 à 5 moles, par mole de Mg dans le produit de réaction (b).

On peut ajouter l'ester d'acide organique (c) par l'un des procédés suivants :

20 (1) Pour la préparation du produit de réaction (b), on l'ajoute simultanément avec le produit de réaction (a) et le composé de $R_n^2 M^{(z)} X_{z-n}$

(2) On le mélange avec le produit de réaction (b) avant de faire réagir ce produit (b) avec l'halogénure de titane.

25 (3) On l'ajoute en même ^{temps} qu'on ajoute l'halogénure de titane au produit de réaction (b) pour effectuer la réaction.

(4) On l'ajoute après l'introduction de l'halogénure de titane dans le produit de réaction (b).

30 Les températures et les durées de la réaction du produit de réaction (b) avec l'halogénure de titane en présence d'un ester d'acide organique (c) ne sont pas limitées et sont en général comprises de 50 à 150°C pendant une durée de 0,5 à 20 heures.

Ainsi, on produit le composant catalytique solide (A) et on le récupère par lavage du mélange de réaction avec un solvant hydro-
35 carboné inerte, tel que l'hexane, l'heptane ou le kérosène pour éliminer les composants solubles.

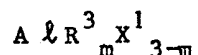
Eventuellement, on traite le composant catalytique solide (A) ou le mélange de réaction avec un halogénure de titane, on lave avec le solvant hydrocarboné inerte et on peut ensuite utiliser
40 le composant catalytique solide résultant.

Le procédé permet de maintenir une activité catalytique élevée.

Le composant catalytique solide résultant (A) contient normalement de 0,5 à 10 % en poids du composant Ti, et le rapport molaire de l'ester d'acide organique (c) au Ti dans le composant catalytique solide va de 0,6 à 4,0.

On peut utiliser le composant catalytique solide (A) après séchage sous pression réduite ou dispersion dans un solvant inerte dans le cadre de la préparation du système catalytique de polymérisation.

Le composé d'organo-aluminium (B) qu'on utilise selon l'invention est un composé de formule



(R³ est un fragment hydrocarboné en C₁-C₈ ; X¹ est un atome d'halogène ou d'hydrogène ou un radical alcoxy ; m est un nombre égal à 1, 2 ou 3).

Parmi les composés appropriés d'organo-aluminium (B), on peut citer le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tributylaluminium, les chlorures de diéthylaluminium et de dibutylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, les hydrures de diéthylaluminium et de dibutylaluminium et l'éthylate de diéthylaluminium. On peut employer un ou plusieurs composés d'organo-aluminium.

L' α -oléfine en C₄-C₁₀ utilisée dans la copolymérisation de l'éthylène peut être le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, le 4-méthylpentène-1, l'octène-1 et le décène-1. Pour réduire la densité et pour améliorer la résistance aux chocs, la transparence, la résistance à la fissuration sous contrainte et l'aptitude au traitement des copolymères, on préfère utiliser le butène-1, l'hexène-1, le 4-méthylpentène-1 ou l'octène-1. Pour produire un copolymère présentant une résistance élevée aux chocs de traction, on a intérêt à employer le butène-1, l'hexène-1, le 4-méthylpentène-1 ou l'octène-1. Pour la copolymérisation de l'éthylène, on peut utiliser une ou plusieurs α -oléfines.

On peut effectuer la copolymérisation dans les conditions suivantes : le rapport de α -oléfine à l'éthylène est avantageusement de 0,001 à 20 moles par mole d'éthylène. Si la proportion de α -oléfine est trop faible, la productivité en copolymère par unité de catalyseur est aussi faible que celle de l'homopolymère d'éthylène et l'objectif de l'invention n'est pas atteint.

Pour produire un copolymère présentant une forte résistance aux chocs de traction, la teneur en composant α -oléfine en C_4-C_{10} dans le copolymère est de 0,5 à 10 % en mole. Si la teneur est inférieure à 0,5 % en mole, la résistance aux chocs de traction du copolymère est similaire à celle de l'homopolymère d'éthylène alors qu'avec une teneur de plus de 10 % en moles, le copolymère possède des propriétés analogues à celles d'un caoutchouc bien que la résistance aux chocs de traction soit élevée.

On peut préparer le système catalytique de polymérisation d'une oléfine en mettant en contact le composant catalytique solide (A) et le composé d'organo-aluminium (B) en présence ou en l'absence d'un solvant hydrocarboné inerte. Le procédé de mise en contact des composants n'est pas critique. Par exemple, on peut introduire simultanément les deux composants dans un récipient pour préparer le catalyseur ou dans un réacteur de polymérisation qui contient déjà un solvant ; on agite ensuite pour obtenir le système catalytique.

La proportion des composants appropriés à la préparation du système catalytique est de 1 à 1000 atome-gramme de Al par atome-gramme de Ti dans le système catalytique.

Si l'on prépare un système catalytique pour copolymérisation dans un réacteur de polymérisation, on opère en présence ou en l'absence des monomères et on introduit dans le réacteur l'éthylène et l' α -oléfine.

Dans le cas de la préparation du système catalytique dans un réservoir séparé, on charge une suspension du système catalytique dans le réacteur de polymérisation et on introduit dans celui-ci l'éthylène et l' α -oléfine pour obtenir une copolymérisation facile de l'éthylène et de l' α -oléfine.

On peut effectuer la copolymérisation de l'éthylène et d' α -oléfine dans le procédé selon l'invention, de la même façon que dans les procédés classiques de polymérisation d'une oléfine en présence d'un catalyseur Ziegler Natta. La polymérisation peut être en suspension ou en solution, dans un solvant hydrocarboné inerte ou bien la polymérisation peut avoir lieu sans solvant dans le comonomère liquéfié jouant alors le rôle de solvant, dans une installation de production en discontinu ou en continu.

On peut utiliser le catalyseur de polymérisation selon l'invention, dans une polymérisation en phase gazeuse sans phase liquide. La polymérisation en suspension ou en solution convient

particulièrement bien pour obtenir un polymère ayant une qualité uniforme. Le solvant hydrocarboné inerte utilisé comme solvant de polymérisation peut être pratiquement inerte à la réaction de polymérisation et on préfère le butane, l'hexane, l'heptane, le kérosène ou le cyclohexane.

5 La quantité de solvant dans le système de polymérisation dépend du type de polymérisation. De préférence, le solvant représente 60 à 80 % du poids total des composants dans le système de polymérisation lorsque la polymérisation a lieu en suspension, alors qu'une proportion de 75 à 90 % en poids est appropriée dans le cas
10 d'une polymérisation en solution.

Dans le mode de mise en oeuvre préféré, on conserve dans un autoclave un excès de l' α -oléfine en C_4-C_{10} sous forme liquide ou en solution et on introduit de l'éthylène dans l'autoclave sous une pression partielle élevée afin de dissoudre l'éthylène dans
15 l' α -oléfine en C_4-C_{10} liquéfiée ou dans la solution de l' α -oléfine en C_4-C_{10} , de sorte qu'on effectue la copolymérisation sous forme liquide. La teneur en α -oléfine en C_4-C_{10} est plus élevée lorsque le rapport de l' α -oléfine au solvant est plus important. Quand on arrête la polymérisation, l'excès d' α -oléfine doit rester sous
20 forme liquide.

Il est très important d'effectuer la copolymérisation en dissolvant l'éthylène dans l' α -oléfine en C_4-C_{10} liquéfiée ou dans la solution de cette oléfine dans un solvant hydrocarboné inerte. Si aucun excès de l' α -oléfine en C_4-C_{10} ne reste après la réaction,
25 on aboutit fâcheusement à une homopolymérisation de l'éthylène.

La température de polymérisation est de 30 à 200°C et de préférence de 60 à 150°C ; la pression de polymérisation va de 5 à 50 bars. Pour une polymérisation en suspension la température est de 50 à 100°C.

30 La quantité de catalyseur est avantageusement de 0,1 à 50 millimoles et surtout de 0,3 à 10 millimoles par litre de solvant.

Le poids moléculaire du polymère obtenu par ce procédé dépend de la température de polymérisation et de la quantité de catalyseur, et on peut le régler d'une façon particulièrement efficace en
35 ajoutant de l'hydrogène au mélange de polymérisation ce qui permet d'obtenir des copolymères de qualités variées.

Comme il a été dit, l'activité catalytique du catalyseur utilisé est extrêmement élevée si bien que le résidu du catalyseur

dans le copolymère d'éthylène est très faible. En conséquence, on n'observe aucun effet fâcheux du résidu catalytique sur la qualité du copolymère d'éthylène. Même si le copolymère est fabriqué sans séparation du résidu du catalyseur, on peut avantageusement obtenir
5 un produit possédant une excellente teinte et une très bonne résistance, dont la valeur industrielle est très grande.

Les exemples suivants et les exemples de référence, dans lesquels toutes les proportions sont en poids sauf stipulation contraire, servent à illustrer l'invention sans aucunement en
10 limiter la portée.

EXEMPLE 1

a) Préparation du produit de réaction (a) obtenu par réaction de l'hydropolysiloxane avec un réactif de Grignard.

Dans un réacteur en verre, séché et purgé à l'azote, on
15 introduit 75 ml d'une solution de chlorure de n-butylmagnésium dans le tétrahydrofurane (0,167 mole de chlorure de n-butylmagnésium) et on ajoute progressivement goutte à goutte 10,5 ml de méthylhydro-
polysiloxane ayant des groupes terminaux triméthylsilyle (viscosité environ 30 cs à 25°C) (0,175 mole de Si). En raison du caractère
20 exothermique de la réaction, on refroidit le réacteur avec un agent de refroidissement pour régler la température au-dessous de 70°C. Après l'addition, on maintient le réacteur à 70°C pendant une heure et ensuite on refroidit à la température ambiante pour
25 obtenir une solution transparente de couleur brun foncé. On prélève pour échantillonnage une partie de la solution et on détermine la présence ou l'absence de chlorure de n-butylmagnésium qui n'a pas réagi en utilisant pour cela le procédé de Gilman [J. Am. Chem. Soc. 47, 2002 (1925)]. On ne détecte aucun chlorure de n-butylmagnésium n'ayant pas réagi. On maintient la solution à 50°C et on élimine par distillation sous pression réduite le solvant pour obtenir
30 ainsi 38,6 g d'un produit de réaction solide (a) de couleur blanche. Ce produit solide blanc contient 0,44 mole de tétrahydrofurane par atome de Mg (le produit hydrolysé est analysé par chromatographie gazeuse).

b) Préparation du produit de réaction (b)

Dans un réacteur en verre, séché et purgé à l'azote, on place 12,5 g du produit de réaction solide blanc (a) et on le dissout dans 200 ml de toluène, puis on ajoute goutte à goutte 20,4 g de SiCl_4 à une température de 44 à 60°C en 1,5 heure, après quoi on

effectue la réaction à la même température pendant 1,5 heure.
Après la réaction, on sépare le composant solide et on le lave à quatre reprises avec 500 ml de n-hexane en effectuant dans chaque cas une décantation-filtration. On sèche ensuite le composant solide sous pression réduite et on obtient 7,2 g d'un produit de réaction blanc. Ce produit blanc (b) contient 171 mg (7,03 mmoles) de magnésium, 402 mg (5,74 mmoles) de chlore et 111 mg (3,95 mmoles) de silicium par gramme du produit de réaction.

c) Préparation d'un composant catalytique solide (A)

10 Dans un réacteur en verre, séché et purgé à l'azote, on place 9,3 g du produit de réaction blanc (b) ; on ajoute 75 ml de n-hexane et 15 g de benzoate d'éthyle pour mettre en suspension le produit de réaction (b) pendant 30 minutes, puis on ajoute 259 g de $TiCl_4$ et on effectue la réaction pendant 2 heures sous reflux.
15 Après la réaction, un composant solide précipite et on sépare 150 ml du liquide qui surnage, on ajoute 173 g de $TiCl_4$ et on poursuit la réaction pendant deux heures sous reflux. Après la réaction, on sépare le composant solide, le lave à quatre reprises avec 500 ml de n-hexane par une technique de décantation-filtration, puis le sèche à 50°C sous pression réduite ; on obtient 8,5 g du composant catalytique solide (A). Ce composant renferme 24,0 mg (0,501 mmole) de titane et 80,5 mg (0,546 mmole) de benzoate d'éthyle.

d) Polymérisation

25 Dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 1,2 litre équipé d'un agitateur et d'une chemise de chauffage et de refroidissement et ayant été séché et purgé à l'azote, on introduit successivement 600 ml de n-hexane purifié, 0,63 millimole de triéthylaluminium et 8,33 mg du composant (A) (0,2 mg de Ti), après quoi on introduit 12 g de butène-1, de l'hydrogène sous une pression partielle d'hydrogène de 1 bar et de l'éthylène de manière à obtenir 30 une pression manométrique totale de 5,0 bars et on effectue la copolymérisation de l'éthylène et du butène-1 à 60°C pendant une heure. On décharge le gaz pour arrêter la copolymérisation. On sépare le polymère à l'aide d'un filtre en verre et on sèche à 60°C pendant 5 heures sous pression réduite pour obtenir ainsi 151,4 g d'un copolymère pulvérulent blanc d'éthylène et de butène-1, ayant 35 une masse volumique apparente de 0,36 g/ml et contenant 2,1 % de particules fines de moins de 0,5 micron et 5,6 % de grosses particules de plus de 500 microns. Les caractéristiques de la poudre sont excellentes. Le copolymère présente un indice de fusion de 0,12 g /10mn, 40

mesuré par la technique ASTM D-1238, à 190°C sous une charge de 2,16 kg alors que la masse volumique est de 0,932 g /cm³ mesurée par la technique ASTM D - 1505.

D'autre part, le polymère soluble dans le solvant de polymé-
5 risation et isolé de la solution de polymérisation représente 1,2 g.

La productivité en copolymère par gramme du composant cata-
lytique solide (A) et la productivité en copolymère par gramme du
composant de titane sont respectivement de 18,3 kg /g. cat. h. et
763,0 kg/g. Ti. h.

10 On mesure la teneur en butène-1 dans le copolymère par
RMN ¹³C à l'aide d'un appareil de résonance magnétique nucléaire
"FX-900" fabriqué par Nippon Denshi K.K. ; la valeur trouvée est
de 1,9 % en moles.

On mesure la résistance aux chocs de traction du copolymère
15 par le procédé selon ASTM D-1822-61T à l'aide d'une haltère du
type en S en utilisant une feuille pressée d'une épaisseur de 1mm
ayant été préparée par la technique selon la Norme Industrielle
Japonaise K 6720. Pour la mesure de la résistance aux chocs de
traction, on utilise l'appareil Universal Impact Tester fabriqué
20 par Toyo Seiki Seisakusho.

La résistance aux chocs de traction (qu'on appellera ci-
après E_p) du copolymère est de 730 kg. cm/cm².

EXEMPLE 2

d) Polymérisation

25 Par le même procédé que dans l'exemple 1-d), en utilisant le
composant catalytique solide (A) obtenu par le procédé de l'exem-
ple 1-c), sauf qu'on introduit 30 g de butène-1, on effectue une
copolymérisation d'éthylène et de butène-1 pour obtenir 173,9 g
d'un copolymère pulvérulent blanc dont la masse volumique apparente
30 est de 0,33 g /ml ; la teneur en particules fines inférieures à
105 microns est de 1,8 % alors que les grosses particules de plus
de 500 microns représentent 6,4 % ; l'indice de fusion est de
0,37 g /10 mn et la masse volumique est de 0,924 g /cm³. On récu-
père du filtrat 15,7 g d'un polymère soluble dans le solvant de
35 polymérisation. La productivité en copolymère par gramme du compo-
sant catalytique solide (A) et la productivité du copolymère par
gramme du composant titane sont respectivement de 22,8 kg/g. cat. h.
et 948 kg /g. Ti. h.

40 La teneur en butène-1 dans le copolymère est de 2,9 % en mole
et E_p est de 635 kg. cm/cm².

EXEMPLE DE REFERENCE 1d) Polymérisation

Selon le procédé de l'exemple 1-d), en utilisant le composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c), sauf qu'on élimine le butène-1, on effectue une homopolymérisation de l'éthylène pour obtenir 21,6 g de polyéthylène pulvérulent blanc dont l'indice de fusion est de 0,009 g / 10 mn et dont la masse volumique est de 0,947 g/cm³. La proportion de polymère soluble dans le solvant de polymérisation est très faible. La productivité en polymère par gramme de composant catalytique solide (A) et la productivité en polymère par gramme de composant titane sont respectivement de 2,6 kg/g. cat. h. et 108,0 kg/g. Ti. h.

EXEMPLE DE REFERENCE 215 d) Polymérisation

Selon le procédé de l'exemple 1-d), en utilisant le composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c), sauf qu'on élimine le butène-1, qu'on introduit l'hydrogène sous une pression partielle d'hydrogène de 4 bars et qu'on introduit l'éthylène pour obtenir une pression manométrique totale de 8 bars, on effectue une homopolymérisation de l'éthylène pour obtenir 8,4 g d'un polyéthylène pulvérulent blanc dont l'indice de fusion est de 0,43 g / 10mn et dont la masse volumique est de 0,956 g/cm³. La proportion de polymère soluble dans le solvant de polymérisation est très faible. La productivité en polymère par gramme de composant catalytique solide (A) et la productivité en polymère par gramme de composant titane sont respectivement de 1,0 kg/g. cat. h. et 42,0 kg/g. Ti. h. La valeur E_p est de 212 kg.cm/cm².

EXEMPLE 330 d) Polymérisation

Par le procédé de l'exemple 1-d) en utilisant le composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c), sauf qu'on emploie 30 g de 4-méthylpentène-1 au lieu du butène-1, on effectue la copolymérisation de l'éthylène et de 4-méthylpentène-1 pour obtenir 80,6 g d'un copolymère pulvérulent blanc dont la masse volumique apparente est de 0,35 g/ml et qui contient 3,2 % de particules fines de dimension inférieure à 105 microns et 2,8 % de grosses particules de plus de 500 microns ; l'indice de fusion

est de 0,11 g / 10 mn et la masse volumique est de 0,938 g/cm³.
On récupère du filtrat 0,6 g de polymère soluble dans le solvant
de polymérisation. La productivité en copolymère par gramme de
composant catalytique solide (A) et la productivité en copolymère
5 par gramme de composant titane sont respectivement de 9,7 kg/g. cat. h.
et 406,0 kg/g. Ti. h.

EXEMPLE 4

d) Polymérisation

Par le procédé de l'exemple 1-d) en utilisant le composant
10 catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c), sauf qu'on
emploie 30 g de 4-méthylpentène-1 au lieu de butène-1 à une tempé-
rature de polymérisation de 80°C, on effectue la copolymérisation
de l'éthylène et du 4-méthylpentène-1 pour obtenir 190,1 g d'un
copolymère pulvérulent blanc ayant une masse volumique apparente
15 de 0,36 g/ml et contenant 1,8 % de particules fines plus petites
que 105 microns et 6,9 % de grosses particules de plus de 500 mi-
crons ; l'indice de fusion est de 1,6 g/10 mn et la masse volumique
est de 0,939 g / cm³. On récupère du filtrat 5,1 g de polymère so-
luble dans le solvant de polymérisation. La productivité en copo-
20 lymère par gramme de composant catalytique solide (A) et la pro-
ductivité en copolymère par gramme de composant titane sont respec-
tivement de 23,4 kg/g. cat. h. et 976 kg/g. Ti. h.

La teneur en 4-méthylpentène-1 dans le copolymère est de
1,3 % en mole et la valeur E_p est de 164 kg. cm/cm².

EXEMPLE 5

d) Polymérisation

Par le procédé de l'exemple 1-d) en utilisant le composant
catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c), sauf qu'on
emploie 60 g d'octène-1 au lieu de butène-1 à une température de
30 polymérisation de 80°C, on effectue la copolymérisation de l'éthy-
lène et d'octène-1 pour obtenir 163,5 g d'un copolymère pulvérulent
blanc dont la masse volumique apparente est de 0,37 g/ml et qui
contient 3,3 % de particules fines inférieures à 105 microns et
6,7 % de grosses particules de plus de 500 microns ; l'indice de
35 fusion est de 1,12 g/10 mn et la masse volumique est de 0,938 g/cm³.
On récupère du filtrat 7,5 g de polymère soluble dans le solvant de
polymérisation. La productivité en copolymère par gramme de composant
catalytique solide (A) et la productivité en copolymère par gramme
de composant titane sont respectivement de 20,5 kg/g. cat. h. et

855 kg/g. Ti. h.

La teneur en octène-1 dans le copolymère est de 1,6 % en mole et la valeur E_p est de 198 kg. cm/cm².

EXEMPLE 6

5 b) Préparation du produit de réaction (b)

Dans un réacteur en verre, séché et purgé à l'azote, on charge 11,1 g de AlCl₃ et on disperse dans 300 ml de toluène, puis on ajoute 12,5 g de benzoate d'éthyle et on ajoute goutte à goutte à une température de 37-41°C et en 4,5 heures une solution de 17,3 g du produit de réaction (a) provenant de l'exemple 1 dans le toluène. 10 Après l'addition, on effectue la réaction à la même température pendant deux heures, puis on chauffe à une température de 83-85°C et on poursuit la réaction pendant une heure supplémentaire. On utilise le mélange de réaction pour la préparation du composant 15 catalytique solide (A).

c) Préparation du composant catalytique solide (A)

On maintient le mélange de réaction au repos pour précipiter le produit de réaction résultant de couleur blanche (b) et on enlève 250 ml du liquide surnageant, puis on ajoute 433 g de TiCl₄ 20 et on effectue la réaction pendant deux heures sous reflux. Après la réaction, on sépare la phase solide et la lave à cinq reprises avec 500 ml de n-hexane en utilisant dans chaque cas une décantation-filtration. Après séchage sous pression réduite, on obtient 9,7 g de composant catalytique solide (A). Ce composant contient 25 10,7 mg (0,223 mmole) de Ti et 119,6 mg (0,796 mmole) de benzoate d'éthyle par gramme de produit.

d) Polymérisation

Par le procédé de l'exemple 1-d), sauf qu'on utilise 18,7 mg (0,2 mg de Ti) du composant catalytique solide (A) et qu'on met 30 en oeuvre 30 g de butène-1, on effectue une copolymérisation de l'éthylène et de butène-1 pour obtenir 206,4 g d'un copolymère pulvérulent blanc dont la masse volumique apparente est de 0,31 g/ml. l'indice de fusion est de 0,22 g/10 mn et la masse volumique est de 0,924 g/cm³. On récupère du filtrat 16,6 g d'un polymère soluble 35 dans le solvant de polymérisation. La productivité en copolymère par gramme de composant catalytique solide (A) et la productivité en copolymère par gramme de composant titane sont respectivement de 11,9 kg /g. cat. h. et 1115 kg /g. Ti. h.

La teneur en butène-1 dans le copolymère est de 2,8 % en mole et la valeur E_p est de 748 kg.cm/cm².

EXEMPLE DE REFERENCE 3

Selon le procédé de l'exemple 1-d) sauf qu'on utilise 18,7 mg
5 du composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 6-c),
élimine le butène-1, introduit l'hydrogène gazeux pour établir
une pression partielle d'hydrogène de 4 bars, introduit le monomère
jusqu'à une pression manométrique totale de 8 bars et effectue
l'homopolymérisation de l'éthylène, on obtient 13,2 g de polyéthylène
10 pulvérulent blanc. La quantité de polymère soluble dans le solvant
de polymérisation qu'on récupère dans le filtrat est extrêmement
faible.

La productivité en polymère par gramme de composant cata-
lytique solide (A) et la productivité en polymère par gramme de
15 composant titane sont respectivement de 0,71 kg/g. cat.h. et
66,0 kg/g. Ti. h.

EXEMPLE 7

d) Polymérisation

Dans un autoclave en acier inoxydable d'une contenance de
20 1,2 litre ayant été séché et purgé à l'azote, on charge 600 ml de
n-heptane purifié et 0,5 mmole de monochlorure de diéthylaluminium,
puis 7,7 mg (0,48 mg de Ti) du composant catalytique solide (A) et
10 g de butène-1 ; ensuite on introduit de l'hydrogène jusqu'à une
pression partielle d'hydrogène de 0,4 bar et de l'éthylène jusqu'à
25 une pression manométrique totale de 8,0 bars pour copolymériser
l'éthylène et le butène-1 à 140°C pendant une heure. Au bout d'une
heure, on introduit dans l'autoclave un peu de méthanol pour arrê-
ter la copolymérisation, puis on refroidit l'autoclave à 50°C et
purge le gaz pour obtenir 50,8 g de copolymère blanc d'éthylène et
30 de butène-1 dont l'indice de fusion est de 1,88 g/10 mn et dont la
masse volumique est de 0,923 g/cm³. La productivité en copolymère
par gramme de composant solide (A) et la productivité en copolymère
par gramme de composant titane sont respectivement de 6,60 kg/g.
cat. h. et 282,2 kg/g. Ti. h.

35 La teneur en butène-1 dans le copolymère est de 3,4 % en
mole et la valeur E_p est de 236 kg. cm/cm².

EXEMPLE 8

d) Polymérisation

On procède comme dans l'exemple 7-d) sauf qu'on utilise le composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c) et qu'on remplace le butène-1 par 40 g d'octène-1 ; on effectue la copolymérisation d'éthylène et d'octène-1 et on obtient 69,7 g d'un copolymère blanc dont l'indice de fusion est de 2,06 g / 10 minutes et dont la masse volumique est de 0,917 g/cm³.

La productivité en copolymère par gramme de composant solide (A) et la productivité en copolymère par gramme de composant titane sont respectivement de 9,1 kg/g. cat. h. et 387 kg/g. Ti. h.

La teneur en octène -1 dans le copolymère est de 3,4 % en mole et la valeur E_p est de 1144 kg. cm/cm².

EXEMPLE 9

d) Polymérisation

On procède comme dans l'exemple 1-d) en utilisant le composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c) sauf qu'on remplace le butène-1 par 45 g d'hexène-1 et on copolymérise à 75°C ; on effectue la copolymérisation d'éthylène et d'hexène-1 pour obtenir 152,0 g d'un copolymère pulvérulent blanc ayant une masse volumique apparente de 0,36 g/ml et contenant 3,0 % de particules fines plus petites que 105 microns et 3,2 % de grosses particules de plus de 500 microns ; l'indice de fusion est de 0,65 g/10 mn et la masse volumique est de 0,932 g/cm³. On récupère dans le filtrat 7,2 g d'un polymère soluble dans le solvant de polymérisation.

La productivité en copolymère par gramme de composant solide (A) et la productivité en copolymère par gramme de composant titane sont respectivement de 19,1 kg /g. cat. h. et 796 kg/g. Ti. h.

La teneur en hexène-1 dans le copolymère est de 2,5 % en mole et la valeur E_p est de 645 kg. cm/cm².

EXEMPLE 10

d) Polymérisation

On procède comme dans l'exemple 1-d) en utilisant le composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c) sauf qu'on emploie 2 g de butène-1 ; on effectue la copolymérisation d'éthylène et de butène-1 pour obtenir 137,4 g d'un copolymère pulvérulent blanc ayant une masse volumique apparente de 0,35 g/ml et contenant 2,6 % de particules plus petites que 105 microns et 4,7 % de grosses particules de plus de 500 microns ; l'indice de fusion est de 1,06 g/10 mn et la masse volumique est de 0,946 g/cm³.

La quantité de polymère soluble dans le solvant de polymérisation qu'on isole du filtrat est très faible. La productivité en copolymère par gramme de composant catalytique solide (A) et la productivité en copolymère par gramme de composant titane sont respectivement 16,5 kg/g. cat. h. et 687 kg/g. Ti. h.

La teneur en butène-1 dans le copolymère est de 1,1 % en mole et la valeur E_p est de 220 kg. cm/cm².

EXEMPLE 11

d) Polymérisation

On procède comme dans l'exemple 1-d) en utilisant le composant catalytique solide (A) provenant de l'exemple 1-c) sauf qu'on emploie 65 g d'octène-1 au lieu de butène-1 et on copolymérise sous une pression partielle d'hydrogène de 0,3 bar ; on effectue la copolymérisation de l'éthylène et de l'octène-1 pour obtenir 56,8 g d'un copolymère ayant un indice de fusion de 1,01 g/10 mn et une masse volumique de 0,907 g/cm³.

La productivité en copolymère par gramme de composant catalytique solide (A) et la productivité du copolymère par gramme de composant titane sont respectivement 7,4 kg/g. cat. h. et 315,6 kg/g. Ti.h.

La teneur en octène-1 dans le copolymère est de 4,1 % en mole et la valeur E_p est de 1 496 kg. cm/cm².

EXEMPLE DE REFERENCE 4

d) Polymérisation

On procède comme dans l'exemple 1-d) en utilisant 16,6 mg (0,4 mg de Ti) de composant catalytique soluble (A) provenant de l'exemple 1-c) mais en l'absence d'un comonomère quelconque ; on effectue l'homopolymérisation de l'éthylène sous une pression partielle d'hydrogène de 5 bars et une pression manométrique totale de 9 bars pour obtenir 12,8 g d'un polyéthylène pulvérulent blanc ayant un indice de fusion de 0,98 g /10 minutes et une masse volumique de 0,958 g/cm³.

La proportion de polymère soluble dans le solvant de polymérisation qu'on récupère du filtrat est très faible. La productivité en polymère par gramme de composant catalytique solide (A) et la productivité en polymère par gramme de composant titane sont respectivement 0,77 kg/g. cat. h. et 32,0 kg/g. Ti.h.

$E_p = 168$ kg. cm/cm².

EXEMPLE DE REFERENCE 5Polymérisation

Par le procédé de l'exemple 1-d) en utilisant 16,6 mg
(0,4 mg de Ti) du composant catalytique solide (A) provenant de
5 l'exemple 1-c) sans aucun comonomère, on homopolymérise l'éthylène
sous une pression partielle d'hydrogène de 5,5 bars et une pression
manométrique totale de 9,5 bars pour obtenir 12,0 g d'un polyéthylène
pulvérulent blanc dont l'indice de fusion est de 1,92 g/10 mn
et dont la masse volumique est de 0,960 g/cm³. La proportion de
10 polymère soluble dans le solvant de polymérisation qu'on récupère du
filtrat est très faible.

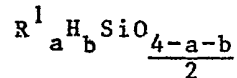
La productivité en polymère par gramme de composant catalytique
solide (A) et la productivité en polymère par gramme de composant
titane sont respectivement 0,72 kg/g. cat. h. et 30,0 kg/g. Ti.h.

15 $E_p = 124 \text{ kg.cm/cm}^2$

REVENDEICATIONS

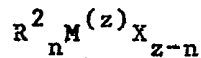
1. Procédé de production d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine en C_4-C_{10} représentant une teneur de 0,5 à 10 % en mole, caractérisé en ce qu'il consiste à former un système catalytique de polymérisation en faisant réagir un réactif de Grignard avec un

5 hydropolysiloxane à chaîne ou cyclique contenant le motif



(R^1 représente un radical alkyle, aryle, aralkyle, alcoxy ou aryloxy ; a représente 0,1 ou 2 ; b représente 1, 2 ou 3 et la somme a + b est inférieure ou égale à 3) pour former un produit de réaction (a) ; à faire réagir le produit de réaction (a) avec au moins un composé de formule

10



(R^2 représente un fragment d'hydrocarbure en C_1-C_{12} ; M représente Al ou Si ; z représente un nombre atomique de 3 ou 4 ; X représente un atome d'halogène ; n représente 0,1 ... (z-1)) en présence d'un solvant hydrocarboné aromatique à une température inférieure à 85°C pour obtenir un produit de réaction (b) ; et à faire réagir ce produit (b) avec au moins un halogène de titane en présence d'un ester d'acide organique (c) pour obtenir ainsi un composant catalytique solide (A), à ajouter un composé d'organo-aluminium (B) et à polymériser ensuite l'éthylène et une α -oléfine en C_4-C_{10} en

15

20

25 présence d'une quantité catalytique du système catalytique de polymérisation au sein d'un solvant hydrocarboné inerte ou sous une forme liquide de l' α -oléfine en C_4-C_{10} dans laquelle l'éthylène est dissous.

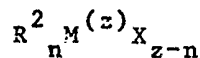
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que

30 l'hydropolysiloxane est le méthyl-hydropolysiloxane.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le réactif de Grignard est un composé d'organo-magnésium obtenu en faisant réagir un halogénure organique avec du magnésium métallique.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé répondant à la formule

35



est le chlorure d'aluminium ou le tétrachlorure de silicium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le solvant hydrocarboné organique est le benzène, le toluène ou le xylène.

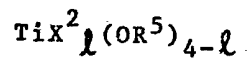
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'ester d'acide organique (c) est un ester d'acide carboxylique aromatique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé d'organo-aluminium est un composé de formule



dans laquelle R^3 représente un fragment d'hydrocarbure en C_1-C_8 ; X^1 représente un atome d'halogène, un atome d'hydrogène ou un radical alcoxy ; et m est un nombre entier de 1 à 3.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'halogénure de titane est un composé de formule



20 dans laquelle X^2 est un atome d'halogène ; R^5 représente un fragment d'hydrocarbure en C_1-C_8 et ℓ est un nombre entier de 1 à 4.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l' α -oléfine en C_4-C_{10} est au moins un composé choisi parmi le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, le 4-méthylpentène-1 et l'octène-1.

25