



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤ Int. Cl.³: C 08 F 4/64
C 08 F 10/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

619 241

<p>⑰ Numéro de la demande: 12880/76</p> <p>⑳ Date de dépôt: 12.10.1976</p> <p>⑳ Priorité(s): 15.10.1975 LU 73593</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 15.09.1980</p> <p>④⑤ Fascicule du brevet publié le: 15.09.1980</p>	<p>⑦③ Titulaire(s): Solvay & Cie Société Anonyme, Bruxelles (BE)</p> <p>⑦② Inventeur(s): Paul Baekelmans, Bruxelles (BE) Albert Bernard, Kraainem (BE)</p> <p>⑦④ Mandataire: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	--

⑤④ **Système catalytique de polymérisation des oléfines, procédé de préparation du système et son utilisation.**

⑤⑦ Le système catalytique de polymérisation stéréospécifique des alpha-oléfines comprend un activateur organométallique et des particules de trichlorures de titane.

Les particules sont séchées jusqu'à ce que leur teneur en liquide soit inférieure à 0,5 % en poids du $TiCl_3$ qu'elles contiennent; elles sont de préférence sphérique et constituées d'un agglomérat de microsphères poreuses.

Les particules séchées présentent une activité catalytique supérieure à celle des particules ayant une teneur en liquide plus élevée et conduisent à des polymères d'excellente morphologie.

REVENDEICATIONS

1. Système catalytique de polymérisation des oléfines, comprenant un composé organométallique de métaux des groupes Ia, IIa, IIb ou IIIb du Tableau Périodique et des particules de trichlorure de titane, associés à un liquide, caractérisé en ce que ces particules de trichlorure de titane contiennent moins de 1% de liquide par rapport au poids de trichlorure de titane présent dans les particules.

2. Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en liquide des particules de trichlorure de titane est inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3% en poids.

3. Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide est un hydrocarbure aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou un mélange de ces liquides.

4. Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les particules sont de forme sphérique et constituées d'un agglomérat de microparticules qui sont elles-mêmes sphériques et poreuses.

5. Système catalytique selon la revendication 4, caractérisé en ce que la surface spécifique des particules est supérieure à 75 m²/g et leur volume poreux interne supérieur à 0,15 cm³/g.

6. Système catalytique selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la composition chimique des particules correspond à la formule



où R est un radical alkyle en C₂ à C₆,

Q est un agent complexant choisi parmi les composés organiques comprenant au moins un atome ou groupe-ment présentant au moins une paire d'électrons libres susceptible d'assurer la coordination avec le titane et l'aluminium,

x est un nombre inférieur à 0,20 et

y est un nombre supérieur à 0,009.

7. Procédé pour la préparation d'un système catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sèche des particules de trichlorure de titane associées à un liquide, pendant une durée comprise entre 15 minutes et 48 heures, à une température inférieure à 90°C, jusqu'à une teneur en liquide inférieure à 0,5% en poids par rapport au poids de trichlorure de titane présent dans les particules.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on sèche des particules de trichlorure de titane obtenues par réduction du tétrachlorure de titane au moyen d'un composé organoaluminique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les particules obtenues par réduction du tétrachlorure de titane ont été ensuite traitées au moyen d'un complexant.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les particules traitées par le complexant ont été ensuite traitées par le tétrachlorure de titane.

11. Utilisation du système catalytique selon la revendication 1 pour la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines.

La présente invention concerne un système catalytique utilisable pour la polymérisation oléfines, un procédé pour préparer ce système, et son utilisation pour la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines.

Il est connu de polymériser stéréospécifiquement les α -oléfines telles que le propylène au moyen d'un système catalytique comprenant un trichlorure de titane sous forme de parti-

cules solides et un activateur constitué d'un composé organo-métallique tel que le chlorure de diéthylaluminium.

Dans le brevet belge 780 758, la titulaire a décrit des particules de trichlorures de titane dont l'utilisation dans la polymé-
5 risation des α -oléfines est particulièrement avantageuse.

Ces particules se caractérisent par leur structure particulière. Elles sont en effet constituées d'un agglomérat de microparti-
10 cules qui sont elles-même extrêmement poreuses. Il en résulte que ces particules présentent une surface spécifique et une porosité particulièrement élevées.

Cette structure particulière conduit, en polymérisation, à des performances exceptionnelles. Du fait de la porosité des parti-
15 cules, l'activité catalytique est tellement élevée que l'on peut opérer la polymérisation dans des conditions telles que les résidus catalytiques sont si faibles qu'ils ne doivent plus être éliminés. On peut donc se passer du classique traitement à l'alcool des polymères obtenus. De plus, étant donné que ces
20 particules ont la forme de grosses sphères régulières, le polymère obtenu se présente également sous la forme de particules sphériques régulières. Il en résulte qu'il est de poids spécifique apparent élevé et qu'il possède une très bonne coulabilité.

Enfin, lorsque ces particules sont préparées suivant le mode opératoire particulier également décrit dans le brevet belge
25 précité de la Demanderesse, les polymères obtenus présentent une très bonne stéréorégularité et ne contiennent qu'une très faible proportion de polymère amorphe. Pour la très grande majorité des applications, ils peuvent être mis en œuvre tels quels, sans l'épuration classique de la fraction amorphe par lavage au moyen d'un solvant chaud.

Toutefois, les particules de trichlorures de titane préparées selon le mode opératoire décrit dans le brevet belge précité
30 présentent un inconvénient sérieux. En effet, on a constaté que, lorsqu'elles sont employées dans la polymérisation du propylène à température relativement élevée (de l'ordre de 70°C), le polymère obtenu n'est plus une réplique agrandie des
35 particules de départ et se présente sous une forme dégradée au point de vue de la morphologie: il y a beaucoup de particules fines, la forme des particules est irrégulière et le poids spécifique apparent est faible. Or, il est très avantageux d'opérer la polymérisation à température relativement élevée pour opti-
40 maliser la productivité des installations de polymérisation.

On a maintenant trouvé des particules de trichlorures de titane qui présentent tous les avantages des particules prépa-
45 rées conformément au brevet belge précité et qui, en outre, ne présentent plus l'inconvénient de donner du polymère de morphologie médiocre lorsque la température de polymérisation est relativement élevée.

La présente invention concerne donc un système catalytique de polymérisation des oléfines, comprenant un composé orga-
50 nométallique de métaux des groupes Ia, IIa, IIb ou IIIb du Tableau Périodique et des particules de trichlorure de titane, associés à un liquide, caractérisé en ce que ces particules de trichlorure de titane contiennent moins de 1% de liquide par rapport au poids de trichlorure de titane présent dans les parti-
55 cules.

La titulaire a en effet constaté que lorsque les particules sont séchées jusqu'à ce que la teneur en liquide soit inférieure à la limite spécifiée ci-dessus, il se produit un phénomène de
60 durcissement ou de trempe. Lorsque le séchage est opéré dans des conditions ne conduisant pas à des teneurs en liquide aussi basses, on observe l'inconvénient mentionné plus haut lors de la polymérisation à température relativement élevée. Par
65 contre, lorsque le séchage est conduit de manière à obtenir la teneur en liquide sus-mentionnée, les particules séchées présentent la même activité catalytique, voire même une activité légèrement supérieure à celle des particules ayant une teneur en liquide plus élevée et conduisent à des polymères d'excel-

lente morphologie même lorsqu'on polymérise à température relativement élevée.

De préférence, les particules sont séchées jusqu'à ce que leur teneur en liquide soit inférieure à 0,5%. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la teneur en liquide des particules séchées est inférieure à 0,3%. Il est généralement sans intérêt de poursuivre le séchage lorsque la teneur en liquide des particules atteint 0,01% parce qu'on n'observe plus d'amélioration significative de leurs propriétés.

Les particules de trichlorures de titane du système catalytique conforme à l'invention peuvent être associées, avant le séchage, à n'importe quel composé, ou mélange de composés, qui soit liquide dans les conditions normales de température et de pression. Ce composé peut par exemple être le tétrachlorure de titane qui a servi à la préparation du trichlorure ou encore un acide ou une base de Lewis utilisé pour traiter le trichlorure. On préfère toutefois que le liquide associé aux particules de trichlorures de titane soumises au séchage soit choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques et leurs mélanges qui sont liquides dans les conditions normales de température et de pression. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques comprenant de 3 à 12 atomes de carbone, l'hexane de qualité technique étant le plus couramment utilisé. D'autres exemples d'hydrocarbures préférés sont le pentane, l'heptane, l'octane, le cyclohexane, le benzène, le toluène et les xylènes.

Les particules de trichlorures de titane soumises au séchage sont associées en général à au moins 1% de liquide compté en poids de liquide par rapport au poids de trichlorure de titane (TiCl_3) présent dans les particules. De préférence, la quantité de liquide est d'au moins 2%. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'elle est d'au moins 5%.

Les conditions opératoires préférées selon lesquelles on effectue le séchage des particules de trichlorures de titane sont précisées ci-après. On a constaté que le choix de ces conditions opératoires peut contribuer à renforcer le phénomène de durcissement mentionné plus haut et donc à conférer au polymère une morphologie encore améliorée.

La température de séchage est inférieure à 90°C. Les séchages effectués à une température supérieure à 90°C conduisent en effet à des particules dont l'activité en polymérisation est moins élevée que celle observée avec des particules séchées à des températures plus basses. Par ailleurs, les températures de séchage inférieures à 20°C sont peu pratiquées parce qu'elles allongent exagérément la durée du séchage.

De préférence, les particules sont séchées à une température comprise entre 50 et 80°C. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la température est comprise entre 60 et 75°C.

La durée du séchage dépend non seulement de la température mais aussi de nombreuses autres conditions opératoires. De toute manière, le séchage est poursuivi jusqu'à ce que la teneur en liquide des particules soit inférieure à la limite mentionnée plus haut. La teneur en liquide des particules peut être déterminée par différence en chauffant un échantillon des particules à haute température, par exemple, jusqu'à ce que leur poids reste constant. La durée du séchage est comprise entre 15 minutes et 48 heures et, de préférence, entre 30 minutes et 6 heures. Toutes autres conditions restant identiques, la durée du séchage est généralement d'autant plus courte que la température est élevée.

La pression sous laquelle les particules sont maintenues pendant le séchage n'est pas critique pour autant qu'elle soit inférieure à la pression de saturation du liquide associé aux particules. En général, on opère à pression atmosphérique ou à pression réduite. Il peut être avantageux d'opérer à pression réduite (de l'ordre de la fraction de Torr), lorsque la température de séchage est basse, proche de la température ambiante

par exemple, afin d'accélérer l'élimination du liquide excédentaire.

Le séchage des particules peut être réalisé sous balayage au moyen d'un gaz inerte. Pour ce faire, on choisit de préférence l'azote. Ce gaz inerte doit être épuré de toute substance susceptible d'inhiber les propriétés catalytiques du trichlorure de titane telles que le monoxyde de carbone et l'oxygène. Le gaz inerte peut être chauffé pour apporter tout ou partie des calories nécessaires au séchage.

Le séchage des particules de trichlorures de titane suivant l'invention peut être réalisé dans n'importe quel appareillage convenant pour cette opération, et par exemple dans des sècheurs à lit mobile tels que les sècheurs à plateaux, à tambour rotatif, pneumatiques, du type tunnel, etc.. On peut aussi utiliser des sècheurs à lit fixe parcouru par un gaz inerte. On préfère cependant réaliser le séchage en lit fluide. Dans ce cas, le gaz de fluidisation est un gaz inerte tel que défini plus haut. Enfin, le séchage peut être opéré en continu ou en discontinu.

Les particules soumises au séchage peuvent être mises en œuvre sous la forme d'une suspension plus ou moins concentrée dans le liquide auquel elles sont associées. Dans ce cas, au début du séchage, le liquide formant la phase liquide de la suspension est d'abord évaporé avant que ne commence le séchage proprement dit. C'est ainsi que l'on peut injecter les particules en suspension dans un hydrocarbure liquide dans un lit fluide.

On préfère cependant, pour des raisons d'économies, que les particules ne soient pas associées avec une trop grande quantité de liquide dont l'évaporation nécessiterait trop de calories. De préférence, la quantité de liquide associée aux particules ne dépasse pas celle que les particules sont capables d'absorber en restant pulvérulentes et sans qu'il y ait formation d'une phase liquide continue. Lorsqu'on dispose de particules sous forme d'une suspension, on peut donc avantageusement, avant le séchage, se débarrasser de la phase liquide excédentaire, par exemple par filtration, centrifugation ou siphonnage.

Les particules de trichlorures de titane utilisées comme produits de départ pour préparer les particules séchées suivant la présente invention peuvent être obtenues par n'importe quel procédé. C'est ainsi qu'on peut les préparer au départ d'un complexe solide à base de dichlorure de titane par oxydoréduction à l'intervention du tétrachlorure de titane; ces complexes à base de dichlorure sont préparés par réduction du tétrachlorure au moyen d'aluminium en milieu benzénique.

On préfère cependant mettre en œuvre des particules obtenues par réduction du tétrachlorure de titane. Cette réduction peut être opérée à l'intervention d'hydrogène ou de métaux tels que le magnésium et de préférence l'aluminium. Les meilleurs résultats sont obtenus au départ de particules formées par réduction du tétrachlorure de titane par un composé organométallique. Celui-ci peut être par exemple un composé organomagnésien. Toutefois, les meilleurs résultats sont obtenus avec les composés organoaluminiques.

Les composés organoaluminiques utilisables de préférence sont ceux qui contiennent au moins un radical hydrocarboné fixé directement sur l'atome d'aluminium. Des exemples de composés de ce type sont les mono-, di- et trialkylaluminiums dont les radicaux alkyles contiennent de 1 à 12, et de préférence de 1 à 6, atomes de carbone, tels le triéthylaluminium, les isoprénylaluminiums, l'hydrure de diisobutylaluminium et l'éthoxydiéthylaluminium. Avec les composés de ce type, les meilleurs résultats sont obtenus avec les chlorures de dialkylaluminiums et, en particulier, avec le chlorure de diéthylaluminium.

La réduction du tétrachlorure de titane au moyen d'un composé organoaluminique peut avantageusement être réalisée dans les conditions opératoires décrites dans le brevet belge 780 758 de la titulaire. Habituellement, la méthode de

préparation implique l'utilisation, notamment pour des lavages, d'un diluant organique de même espèce que les liquides préférés pour être associés aux particules de trichlorures de titane soumises au séchage conformément à la présente invention qui ont été définis plus haut. Les particules obtenues contiennent donc pareil liquide à la suite de leur préparation.

Des particules de trichlorures de titane convenant particulièrement bien pour être séchées conformément à la présente invention sont celles qui sont décrites dans le brevet belge 780 758 de la titulaire. Ces particules qui sont sphériques ont en général un diamètre compris entre 5 et 100 microns et le plus souvent entre 15 et 50 microns. Elles sont constituées d'un agglomérat de microparticules également sphériques qui ont un diamètre compris entre 0,05 et 1 micron et le plus souvent entre 0,1 et 0,3 micron. Comme on l'a dit, ces particules possèdent une morphologie particulière en ce sens que les microparticules sont extrêmement poreuses. Il en résulte que les particules présentent une surface spécifique, mesurée par la méthode B.E.T. basée sur l'adsorption d'azote, supérieure à 75 m²/g et se situant le plus souvent entre 100 et 250 m²/g. En même temps, les particules possèdent un volume poreux interne supérieur à 0,15 cm³/g et compris la plupart du temps entre 0,20 et 0,35 cm³/g. La porosité interne des particules peut être mesurée en combinant la méthode par adsorption d'azote avec celle par pénétration de mercure. La porosité des microparticules est attestée par la valeur élevée du volume poreux mesuré sur les particules et correspondant aux pores de moins de 200 Å de diamètre. Ce volume poreux est supérieur à 0,11 cm³/g et la plupart du temps il est compris entre 0,19 et 0,31 cm³/g. Le poids spécifique apparent (mesuré par tassement) de ces particules est habituellement compris entre 0,6 et 1,2 kg/dm³.

La titulaire a décrit également dans le brevet belge 780 758 une méthode de préparation particulière des particules définies au paragraphe précédent. Cette méthode comporte la réduction du tétrachlorure de titane au moyen d'un réducteur, qui est de préférence un chlorure de dialkylaluminium dont les chaînes alkyles comprennent de 2 à 6 atomes de carbone, dans des conditions douces. Ensuite, est opéré un traitement au moyen d'un complexant qui est choisi de préférence parmi les composés organiques comprenant un ou plusieurs atomes ou groupements présentant une ou plusieurs paires d'électrons libres susceptibles d'assurer la coordination avec les atomes de titane ou d'aluminium présents dans les halogénures de titane ou d'aluminium. Les complexants préférés sont des éthers aliphatiques dont les radicaux aliphatiques comprennent de 4 à 6 atomes de carbone. Enfin, on opère un traitement au moyen de tétrachlorure de titane et on lave les particules au moyen de diluants tels que ceux définis plus haut.

Les particules préparées selon ce mode opératoire en choisissant les conditions préférées répondent à la formule TiCl₃.(AlRCl₂)_x.Q_y où R est un radical alkyle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, Q est un complexant tel que défini plus haut, x est un nombre quelconque inférieur à 0,20 et y est un nombre quelconque supérieur à 0,009 et en général inférieur à 0,20.

En variante du mode opératoire décrit ci-dessus, on peut aussi n'effectuer que le traitement au moyen du complexant ou que celui au moyen du tétrachlorure ou encore effectuer les deux simultanément. On peut aussi remplacer le tétrachlorure de titane par un équivalent chimique tel que les tétrachlorures de vanadium, de silicium ou de carbone. Toutefois, les résultats obtenus suivant ces variantes sont moins avantageux que ceux obtenus avec la méthode décrite dans le brevet belge précité. En effet, ces variantes ne conduisent généralement pas à des particules ayant une morphologie aussi régulière ni une porosité interne aussi élevée que le mode opératoire préféré. Il en résulte que l'activité catalytique de ces particules est moins

élevée et la morphologie du polymère obtenu moins bonne. De plus, ces variantes conduisent à des trichlorures contenant des quantités relativement importantes de chlorures d'aluminium. Il en résulte que les particules conduisent à des catalyseurs moins stéréospécifiques.

Les particules de trichlorures de titane soumises au séchage ne sont pas constituées exclusivement du composé de formule chimique TiCl₃. En général, ce composé est associé sous forme de solution solide, cocrystallisé ou complexé avec d'autres composés provenant en général de la préparation du trichlorure. En général, ces autres composés ne peuvent être éliminés par un lavage au moyen des hydrocarbures qui sont associés de préférence aux particules soumises au séchage. Dans la plupart des cas, les particules contiennent au moins 50% en poids de TiCl₃ par rapport au poids total à sec. De préférence, elles en contiennent au moins 65%. Les résultats les plus favorables sont obtenus quand elles en contiennent au moins 80%.

Certaines méthodes de préparation des particules de trichlorures de titane conduisent à des particules parfaitement sèches. Ces particules peuvent néanmoins être séchées conformément à l'invention après avoir été imprégnées au préalable d'un liquide convenable et, de préférence, les hydrocarbures décrits ci-avant.

Les particules obtenues se distinguent pas en général au point de vue de leur structure, des particules utilisées pour les préparer. C'est ainsi que, lorsqu'elles sont préparées au départ de particules sphériques constituées d'un agglomérat de microparticules sphériques extrêmement poreuses, elles ont sensiblement la même structure, les mêmes dimensions et les mêmes formes que les particules de départ. Il en résulte qu'elles se caractérisent également par la même surface spécifique élevée associée au même volume poreux élevé. Tout ce qui a été dit en rapport avec ces particules de départ est valable pour les particules suivant l'invention auxquelles elles conduisent.

De même, les particules de trichlorures de titane suivant l'invention contiennent au moins 50% en poids de TiCl₃ par rapport au poids total à sec. De préférence, elles en contiennent au moins 65%. Les résultats les plus favorables sont obtenus quand elles en contiennent au moins 80%.

Après avoir été séchées, et de préférence après que leur température est redescendue en dessous de 30°C, les particules suivant l'invention peuvent être immédiatement remises en contact avec un liquide et notamment avec un hydrocarbure tel que ceux qui leur sont associés de préférence avant le séchage et qui sont aussi utilisables comme diluants dans la polymérisation en suspension. Les particules suivant l'invention peuvent aussi être soumises à un traitement de préactivation et éventuellement de prépolymérisation tel que décrit dans le brevet belge 803 875 déposé le 22 août 1973 par la Demanderesse, et stockées sous hexane pendant des périodes longues sans perdre leurs qualités.

Pour la polymérisation, les particules de trichlorure de titane suivant l'invention sont utilisées conjointement avec un activateur choisi parmi les composés organométalliques de métaux des groupes Ia, IIa, IIb et IIIb du Tableau Périodique et de préférence parmi les composés de formule AlR_mX_{3-m} où R' est un radical hydrocarboné contenant de 1 à 18 atomes de carbone et de préférence de 1 à 12 atomes de carbone choisi parmi les radicaux alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle et cycloalkyle; les meilleurs résultats sont obtenus lorsque R' est choisi parmi les radicaux alkyle contenant de 2 à 6 atomes de carbone

— X est un halogène choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode; les meilleurs résultats sont obtenus lorsque X est le chlore

— m est un nombre quelconque tel que 0 < m ≤ 3 et de préfé-

rence tel que $1,5 \leq m \leq 2,5$; les meilleurs résultats sont obtenus lorsque m est égal à 2.

Le chlorure de diéthylaluminium (AlEt_2Cl) assure une activité et une stéréospécificité maximales du système catalytique.

Les systèmes catalytiques ainsi définis s'appliquent à la polymérisation des oléfines à insaturation terminale dont la molécule contient de préférence 2 à 18 et en particulier 2 à 6 atomes de carbone telles que l'éthylène, le propylène, le butène-1, le pentène-1, les méthylbutène, l'hexène-1, les 3- et 4-méthylpentènes-1 et le vinylcyclohexène. Ils sont particulièrement intéressants pour la polymérisation stéréospécifique du propylène, du butène-1 et du 4-méthylpentène-1 en polymères cristallins, fortement isotactiques. Ils s'appliquent également à la copolymérisation de ces alpha-oléfinés entre elles ainsi qu'avec des dioléfinés comprenant de 4 à 18 atomes de carbone. De préférence, les dioléfinés sont des dioléfinés aliphatiques non conjugués telles que l'hexadiène-1,4, des dioléfinés monocycliques non conjugués telles que le 4-vinylcyclohexène, des dioléfinés alicycliques ayant un pont endocyclique telles que le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylène-norbornène et des dioléfinés aliphatiques conjugués telles que le butadiène ou l'isoprène.

Ils s'appliquent encore à la fabrication de copolymères appelés à blocs qui sont constitués à partir d'alpha-oléfinés et de dioléfinés. Ces copolymères à blocs consistent en des successions de segments de chaîne à longueurs variables; chaque segment consiste en un homopolymère d'une alpha-oléfine ou en un copolymère statistique comprenant une alpha-oléfine et au moins un comonomère choisi parmi les alpha-oléfinés et les dioléfinés. Les alpha-oléfinés et les dioléfinés sont choisis parmi celles mentionnées ci-dessus.

Les particules de trichlorure de titane conviennent particulièrement bien pour la fabrication d'homopolymères du propylène et de copolymères contenant au total au moins 50% en poids de propylène et de préférence 75% en poids de propylène.

La polymérisation peut être effectuée selon n'importe quel procédé connu: en solution ou en suspension dans un solvant ou un diluant hydrocarboné qui est de préférence choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques tels que le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou leurs mélanges. On peut également opérer la polymérisation dans le monomère ou un des monomères maintenu à l'état liquide ou encore en phase gazeuse.

La température de polymérisation est choisie généralement entre 20 et 200°C et de préférence lorsqu'on opère en suspension, entre 50 et 80°C, les meilleurs résultats étant obtenus entre 65 et 75°C. La pression est choisie généralement entre la pression atmosphérique et 50 atmosphères et de préférence entre 10 et 30 atmosphères. Cette pression est bien entendu fonction de la température utilisée.

La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu.

La préparation des copolymères dits à blocs peut se faire également selon des procédés connus. On préfère utiliser un procédé en deux étapes consistant à polymériser une alpha-oléfine, généralement le propylène, selon la méthode décrite précédemment pour l'homopolymérisation. Ensuite, on polymérise l'autre alpha-oléfine et/ou dioléfine, généralement l'éthylène, en présence de la chaîne homopolymère encore active. Cette seconde polymérisation peut se faire après avoir enlevé complètement ou partiellement le monomère n'ayant pas réagi au cours de la première étape.

Le composé organométallique et les particules peuvent être ajoutés séparément au milieu de polymérisation. On peut également les mettre en contact, à une température comprise

entre -40 et 80°C, pendant une durée pouvant aller jusqu'à 2 heures avant de les introduire dans le réacteur de polymérisation.

La quantité totale de composé organométallique mise en œuvre n'est pas critique; elle est en général supérieure à 0,1 mmole par litre de diluant, de monomère liquide ou de volume de réacteur, de préférence supérieure à 1 mmole par litre.

La quantité de particules mise en œuvre est déterminée en fonction de leur teneur en TiCl_3 . Elle est choisie en général de manière que la concentration du milieu de polymérisation soit supérieure à 0,01 mmole de TiCl_3 par litre de diluant, de monomère liquide ou de volume de réacteur et de préférence supérieure à 0,2 mmole par litre.

Le rapport des quantités de composé organométallique et de particules n'est pas critique non plus. On le choisit généralement de manière que le rapport molaire composé organométallique/ TiCl_3 présent dans les particules soit compris entre 0,5 et 20 et de préférence entre 1 et 15. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le rapport molaire est compris entre 2 et 10.

Le poids moléculaire des polymères fabriqués selon l'utilisation de l'invention peut être réglé par l'addition au milieu de polymérisation d'un ou plusieurs agents de réglage du poids moléculaire comme l'hydrogène, le diéthylzinc, les alcools, les éthers et les halogénures d'alkyle.

Il est également possible d'ajouter, au milieu de polymérisation, un agent complexant du même type que les agents utilisables dans la préparation des particules selon la méthode décrite dans le brevet belge 780 758.

La stéréospécificité et l'activité des particules du système catalytique suivant l'invention sont au moins aussi élevées et souvent plus élevées que celles des complexes catalytiques décrits dans le brevet belge 780 758, lorsqu'elles sont préparées à partir de ces derniers. C'est ainsi que, lors de l'homopolymérisation du propylène, la proportion de polypropylène amorphe, évaluée en mesurant le poids de polypropylène soluble dans le solvant inerte de polymérisation et de lavage par rapport au polypropylène total fabriqué au cours de la polymérisation est presque toujours inférieure à 3%. Quant à l'activité, exprimée en g de polypropylène insoluble par heure et par g de TiCl_3 contenu dans les particules, elle atteint aisément 2500 g de polypropylène insoluble, lorsque l'homopolymérisation est réalisée à environ 70°C en suspension dans l'hexane.

Enfin, les particules permettent d'obtenir de manière surprenante des polymères de poids spécifiques apparents légèrement plus élevés, toutes autres conditions égales, que ceux des polymères obtenus à l'intervention de complexes catalytiques n'ayant pas été séchés selon l'invention. Ces poids spécifiques apparents très élevés sont avantageux au point de vue des réductions de dimensions des installations de polymérisation et des aires de stockage qu'ils autorisent. En outre, la distribution granulométrique très serrée des poudres de polymère et le diamètre moyen très élevé des particules, combiné à ce poids spécifique apparent élevé facilite dans une mesure appréciable les opérations de séchage du polymère et sa mise en œuvre ultérieure par les méthodes courantes de moulage.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

A - Préparation des particules de départ

Dans un réacteur de 500 ml équipé d'un agitateur à pales tournant à 140 tours/min, on introduit sous atmosphère d'azote 120 ml d'hexane sec et 30 ml de TiCl_4 pur. Cette solution hexane- TiCl_4 est refroidie à $1 (\pm 1)^\circ\text{C}$. Endéans 4,5 h

on y additionne une solution constituée de 90 ml d'hexane et de 34,2 ml d'AlEt₂Cl en maintenant la température de 1 (±1)°C dans le réacteur.

Après addition de la solution AlEt₂Cl-hexane, le milieu de réaction constitué par une suspension de fines particules est maintenu sous agitation à 1(±1)°C pendant 15 min, puis est porté en 1 h à 23°C et maintenu 1 h à cette température et ensuite porté en 1 h environ à 65°C. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 2 h à 65°C.

La phase liquide est alors séparée du solide par filtration et le produit solide, appelé «solide réduit» est lavé 5 fois au moyen de 100 ml d'hexane sec, avec remise en suspension du solide lors de chaque lavage.

Le «solide réduit» est mis en suspension dans 300 ml de diluant (hexane) et on y ajoute 48,5 ml d'éther di-isoamylique (EDIA). La suspension est agitée pendant 1 h à 35°C. Ensuite, le solide obtenu appelé «solide traité» est séparé de la phase liquide.

Le «solide traité» est mis en suspension à raison de 47 g dans 95 ml d'hexane et 25 ml de TiCl₄ contenus dans un réacteur de 500 ml en verre à trois tubulures, équipé d'une double enveloppe pour la circulation d'eau, d'une plaque frittée, d'une tubulure latérale pour la filtration et d'un agitateur à deux pales, et la suspension est maintenue sous agitation à 70°C pendant 2 h. La phase liquide est ensuite éliminée par filtration et le solide obtenu est lavé 4 fois avec 100 ml d'hexane à 70°C.

B – séchage

Le séchage du solide lavé est effectué sur le gâteau provenant du dernier lavage à l'hexane et contenant environ 200 ml d'hexane/kg, au moyen d'un courant d'azote envoyé à la base du réacteur avec un débit de 300 l/h et distribué à travers la plaque frittée à une température de 25°C environ. La température de la double enveloppe est d'environ 70°C. Après 10 minutes, on observe la fluidisation des particules.

Le séchage des particules est alors poursuivi pendant 4 heures à 70°C, avec le même débit d'azote. A l'issue du traitement, on obtient un solide contenant 861 g TiCl₃, 6,9 g d'aluminium, 106 g d'EDIA et 1,9 g d'hexane par kg.

C – Polymérisation du propylène à l'aide des particules séchées

Dans un autoclave de 5 litres en acier inoxydable et purgé plusieurs fois à l'aide d'azote, on introduit 1 litre d'hexane sec et épuré. On introduit ensuite successivement 240 mg d'AlEt₂Cl (sous la forme d'une solution dans l'hexane à 200 g/l) et 58 mg de particules séchées, soit environ 50 mg de TiCl₃. Le rapport molaire AlEt₂Cl/TiCl₃ est alors d'environ 6,2.

L'autoclave est chauffé à 70°C et est remis à pression atmosphérique par un dégazage lent. Ensuite, on y réalise une pression absolue d'hydrogène de 0,20 kg/cm²; puis on introduit dans l'autoclave du propylène jusqu'à atteindre une pression totale à la température considérée de 12,7 kg/cm². Cette pression est maintenue constante pendant la polymérisation par l'introduction de propylène gazeux.

Après 3 h, on arrête la polymérisation par dégazage du propylène.

Le contenu de l'autoclave est versé sur un filtre Büchner, rincé trois fois par 0,5 l d'hexane et séché sous pression réduite à 50°C. On recueille 296 g de polypropylène (PP) insoluble dans l'hexane.

Dans l'hexane de polymérisation et de lavage, on trouve 12,4 g de polymère soluble, ce qui correspond à 4,2%.

L'activité catalytique est donc de 1978 g de polypropylène/hxg TiCl₃ et la productivité de 5103 g de polypropylène/g de particules.

Le poids spécifique apparent (PSA) de la fraction de polypropylène insoluble est de 0,424 kg/dm³. Ce polypropylène se

présente sous la forme de grains réguliers et lisses de granulométrie très resserrée.

Exemple 2

5 On prépare des particules séchées de la même manière qu'à l'exemple 1 avec le même débit d'azote mais pendant 3 heures à 90°C.

Le solide obtenu contient 841 g de TiCl₃, 2,7 g d'aluminium, 43 g d'EDIA et environ 0,1 g d'hexane par kg.

10 Un essai de polymérisation du propylène, effectué dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 mais avec 105 mg de particules séchées à 90°C permet d'obtenir 405 g de polypropylène insoluble dans l'hexane.

Dans l'hexane de polymérisation et de lavage, on trouve 5,3 g de polymère soluble, soit 1,3%.

15 L'activité catalytique est donc de 1531 g de polypropylène/hxg TiCl₃ et la productivité de 3850 g de polypropylène/g de particules.

20 Le PSA de la fraction de polypropylène insoluble est 0,443 kg/dm³.

Exemple 3

Essai a)

25 Des particules préparées comme à l'exemple 1 (A) sont séchées sous un vide de 2 Torr pendant 90 minutes à 25°C.

Le solide obtenu contient 815 g de TiCl₃, 108 g d'EDIA, 6,7 g d'aluminium et environ 7,9 g d'hexane par kg.

30 Un essai de polymérisation du propylène est effectué dans les conditions générales décrites à l'exemple 1 (C), les conditions particulières étant les suivantes:

– quantité de particules séchées utilisées: 73 mg (c'est-à-dire environ 59 mg de TiCl₃)

35 – rapport molaire AlEt₂Cl/TiCl₃: 5,2.

On recueille 368 g de PP insoluble dans l'hexane.

Dans l'hexane de polymérisation et de lavage, on trouve 28,3 g de polymère soluble, soit 7,7%.

40 L'activité catalytique est donc de 2065 g PP/hxg TiCl₃ et la productivité de 5048 g PP/g de particules.

Le PSA de la fraction de polypropylène insoluble est 0,322 kg/dm³.

45 On constate donc la diminution de PSA qui se manifeste lorsque la teneur en liquide des particules séchées est relativement plus élevée.

Essai b)

50 Un séchage supplémentaire de ces particules sous un vide plus poussé (0,1 Torr) pendant 2 heures à 25°C conduit à des particules dont la teneur en hexane n'est plus que 0,3 g/kg.

Un nouvel essai de polymérisation effectué avec ces dernières (rapport molaire AlEt₂Cl/TiCl₃) dans les conditions de l'exemple 1 (C) permet d'obtenir 360 g de PP insoluble dans l'hexane (4,8% de polymère soluble seulement).

55 L'activité catalytique est de 2131 g PP/hxg TiCl₃ et la productivité de 5210 g PP/g de particules.

Le PSA de la fraction de polypropylène insoluble est 0,404 kg/dm³, c'est-à-dire nettement supérieur à celui du polypropylène obtenu en présence des particules de l'Essai a).

Exemple 4R

Cet exemple est donné à titre comparatif.

60 On prépare des particules conformément à l'exemple 1 (A). On ne procède toutefois pas au séchage indiqué à l'exemple 1 (B) mais on se contente d'essorer le gâteau provenant du dernier lavage à l'hexane, jusqu'à ce que la coulabilité du solide soit suffisante et que sa teneur en hexane soit ramenée à 40 g/kg.

Le PSA de la fraction de polypropylène insoluble dans l'hexane recueillie après un essai de polymérisation effectué comme indiqué à l'exemple 1 (C) n'est que de 0,287 kg/dm³.

La morphologie des grains de ce polymère est très médiocre, les grains étant fendus jusqu'en leur cœur.