

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 734 570

②1 N° d'enregistrement national : **95 06392**

⑤1 Int Cl[®] : C 08 F 4/646, 10/00

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.05.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.11.96 Bulletin 96/48.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : BP CHEMICALS SNC SOCIETE EN NOM COLLECTIF — FR.

⑦2 Inventeur(s) : JENNY CHARLES et COLLOMB JOELLE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : BP CHEMICALS SNC.

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR DE TYPE ZIEGLER-NATTA.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta comportant un support granulaire à base d'un oxyde réfractaire. Le procédé de l'invention comprend les étapes comprenant (a) la mise en contact du support granulaire au cours de deux étapes distinctes (a) et (b) avec un dialcoylmagnésium puis avec un composé organoaluminique, ou avec un composé organoaluminique puis avec un dialcoylmagnésium, (c) la mise en contact du produit issu des étapes (a) et (b), avec un composé organique halogéné, et (d) la mise en contact du solide issu de l'étape (c) avec au moins un composé de titane tétravalent. L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur obtenu pour la (co-)polymérisation d'au moins une oléfine.

FR 2 734 570 - A1



La présente invention concerne un procédé de
préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Elle
concerne également l'utilisation dudit catalyseur pour la
5 polymérisation des oléfines.

Il est connu selon la demande de brevet européen
EP-A-453 088 de préparer un produit catalytique solide
intermédiaire dans la fabrication d'un catalyseur de type
Ziegler-Natta comprenant du magnésium, du chlore, du titane
10 tétravalent et un support granulaire. Le produit
catalytique solide intermédiaire est fabriqué en mettant en
contact le support granulaire successivement avec (a) un
dialcoylmagnésium éventuellement mélangé ou complexé avec
un trialcoylaluminium, (b) un monochlorure d'un composé
15 organique, et (c) un composé de titane tétravalent. Le
produit catalytique ainsi obtenu permet de fabriquer des
polymères de l'éthylène avec une relativement bonne
activité catalytique. Toutefois, les polymères, notamment
les polyéthylènes de basse densité linéaires, fabriqués à
20 l'aide de ce produit catalytique, ont une masse volumique
apparente relativement faible. Ce phénomène est en
particulier observé lorsque les polymères sont obtenus par
des procédés de polymérisation en phase gazeuse au cours
desquels ils peuvent être soumis à des contraintes

particulièrement intenses qui peuvent provoquer l'éclatement des particules de polymère en formation.

Il a été maintenant trouvé un procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta ayant une forte activité lors de la polymérisation des oléfines. Le catalyseur préparé permet de fabriquer, notamment par un procédé de polymérisation en phase gazeuse, des polymères ayant une morphologie améliorée qui est notamment appréciée par une masse volumique apparente élevée. Par ailleurs, les polymères obtenus ont une répartition des masses moléculaires relativement étroite.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta comportant un support granulaire à base d'un oxyde réfractaire caractérisé en ce que les étapes du procédé comprennent :

- (a) et (b) les mises en contact du support granulaire au cours de deux étapes distinctes (a) et (b), avec un dialcoylmagnésium puis avec un composé organoaluminique ou avec un composé organoaluminique puis avec un dialcoylmagnésium,
- (c) la mise en contact du produit issu des étapes (a) et (b), avec un composé organique halogéné, et
- (d) la mise en contact du solide issu de l'étape (c) avec au moins un composé de titane tétravalent.

Le procédé de l'invention comporte la mise en contact d'un support granulaire avec différents composés. Dans la pratique, toutes les mises en contact s'effectuent sous agitation dans un diluant liquide inerte qui peut être au moins un hydrocarbure liquide, comme un alcane ou un cycloalcane, ayant par exemple de 5 à 12 atomes de carbone. Le plus souvent, on utilise le n-heptane ou le n-hexane. De ce fait, les composés qui sont mis en contact avec le support granulaire sont avantageusement solubles dans le diluant liquide utilisé.

Selon l'invention, il est essentiel de réaliser les mises en contact du support granulaire avec le dialcoylmagnésium et le composé organoaluminique au cours de deux étapes distinctes. Cela signifie que le composé organoaluminique et le dialcoylmagnésium ne sont pas mis en oeuvre sous la forme d'un mélange ou sous la forme d'un complexe. Les deux mises en contact sont donc consécutives. L'ordre des deux étapes peut être quelconque. Toutefois, lorsque notamment le composé organoaluminique est halogéné, on préfère réaliser la mise en contact avec le dialcoylmagnésium préalablement à la mise en contact avec le composé organoaluminique.

De ce fait, selon la présente invention le procédé peut de préférence comporter les étapes qui comprennent :

- (a) la mise en contact du support granulaire avec un dialcoylmagnésium,
- (b) la mise en contact du produit issu de l'étape (a) avec un composé organoaluminique,
- (c) la mise en contact du produit issu de l'étape (b) avec un composé organique halogéné, et
- (d) la mise en contact du produit issu de l'étape (c) avec au moins un composé de titane tétravalent.

Selon une autre variante, le procédé peut également comporter les étapes qui comprennent :

- (a) la mise en contact du support granulaire avec un composé organoaluminique
- (b) la mise en contact du produit issu de l'étape (a) avec un dialcoylmagnésium,
- (c) la mise en contact du produit issu de l'étape (b) avec un composé organique halogéné, et
- (d) la mise en contact du produit issu de l'étape (c) avec au moins un composé de titane tétravalent.

Le support granulaire à base d'un oxyde réfractaire comporte en général des fonctions hydroxyle et

présente avantageusement une surface spécifique (BET) comprise entre 50 et 1000 m²/g et un volume poreux compris entre 0,5 et 5 ml par g. Avant son utilisation dans le procédé de l'invention, le support granulaire peut être de
5 préférence substantiellement débarrassé de l'eau libre et avoir une proportion réduite de fonctions hydroxyle par exemple inférieure à 0,5 millimole par gramme. En particulier pour obtenir ce résultat, le support granulaire peut être soumis à un traitement thermique effectué à une
10 température allant de 100 à 950°C et qui est le plus souvent supérieure à 200°C et en particulier supérieure à 500°C, pendant une durée de 1 à 10 heures. Une autre méthode peut comprendre la mise en contact du support granulaire avec un composé organique du silicium, comme
15 montrée ultérieurement. Le support granulaire peut être choisi parmi une silice, une alumine ou un mélange de ces deux oxydes. Il peut être constitué de particules ayant un diamètre moyen en masse compris entre 20 et 250 microns, de préférence entre 30 et 100 microns. Le support granulaire
20 peut être microsphéroïdal. De préférence, le support granulaire est une silice, en particulier microsphéroïdale.

Le procédé de l'invention comprend notamment les mises en contact (a) et (b) successives et dans n'importe quel ordre du support granulaire avec un dialcoylmagnésium
25 et un composé organoaluminique. Le dialcoylmagnésium peut répondre à la formule générale MgR^1R^2 dans laquelle R^1 et R^2 étant identiques ou différents sont des radicaux alcoyle pouvant comporter de 2 à 10, de préférence de 3 à 8 atomes de carbone. Celui ci peut être le dibutylmagnésium utilisé
30 en solution dans le n-hexane ou tout autre dialcoylmagnésium soluble dans un hydrocarbure liquide. La mise en contact est en général effectuée dans un hydrocarbure liquide à une température allant de 20 à 100°C, de préférence de 30 à 70°C et selon une durée
35 pouvant aller de 15 minutes à 5 heures. On peut mettre en

oeuvre une quantité de dialcoylmagnésium allant de 0,1 à 8 millimoles, de préférence de 0,5 à 4 millimoles par g de support granulaire. Cette mise en contact peut être réalisée comme décrit dans la demande de brevet européen
5 EP-A-453 088. Le solide obtenu à l'issue de cette mise en contact contient avantageusement de 0,1 à 4, de préférence de 0,5 à 2,5 millimoles de magnésium par g de support granulaire. Le produit issu de cette mise en contact n'est pas nécessairement lavé en particulier lorsque cette mise en
10 contact est réalisée préalablement à la mise en contact avec le composé organoaluminique.

Selon la présente invention le procédé comprend aussi une mise en contact avec un composé organoaluminique. Ce dernier peut avoir la formule générale suivante
15 $Al(R^3)_p(X^1)_{p-3}$ dans laquelle R^3 est un radical alcoyle qui peut avoir de 1 à 10 atomes de carbone, X^1 est un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, comme le chlore ou le brome, et p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 3. Ce composé peut en particulier être un
20 trialcoylaluminium, tel que le triéthylaluminium ou le triméthylaluminium, un monochlorure ou un sesquichlorure ou un dichlorure d'alcoylaluminium, un monohydrure ou un dihydrure d'alcoylaluminium. Cette mise en contact est en général effectuée dans un hydrocarbure liquide à une
25 température allant de 20 à 100°C, de préférence de 30 à 70°C et selon une durée pouvant aller de 15 minutes à 5 heures. On peut mettre en oeuvre une quantité de composé organoaluminique allant de 0,001 à 8 millimoles, de préférence de 0,005 à 3 et plus particulièrement de 0,01 à
30 1,5 millimoles par g de support granulaire. Il peut aussi être utilisé en une quantité telle que le rapport molaire entre le composé organoaluminique et le dialcoylmagnésium soit compris entre 0,05 et 0,35 de préférence entre 0,10 et 0,20. Le produit issu de cette mise en contact n'est pas
35 nécessairement lavé en particulier lorsque cette mise en

contact est réalisée préalablement à la mise en contact avec le dialcoylaluminium.

L'invention comprend également une mise en contact (c) du produit issu des étapes (a) et (b) avec un composé organique halogéné qui est utilisé comme agent halogénant du magnésium et de l'aluminium. Le plus souvent c'est un agent chlorant. Lors de cette mise en contact on utilise le produit issu des étapes (a) et (b) contenant du magnésium et de l'aluminium, c'est à dire le support granulaire préalablement et successivement mis en contact avec le dialcoylmagnésium et le composé organoaluminique dans n'importe quel ordre. Le composé organique halogéné peut avoir la formule générale décrite dans la demande de brevet européen EP-A-453 088. De préférence, on utilise un monochlorure d'alcyle secondaire, comme par exemple le chlorure de propyle secondaire et le chlorure de butyle secondaire, ou un monochlorure d'alcyle tertiaire comme le chlorure de tertibutyle. On peut aussi utiliser les monochlorures ou les polychlorures d'aryle ou d'aralcoyle. Cette mise en contact avec le composé organique halogéné peut s'effectuer comme décrit dans la demande de brevet européen EP-A-453 088. La quantité de composé organique halogéné mise en oeuvre peut être stoechiométriquement au moins suffisante pour transformer par une réaction d'halogénéation, le magnésium présent dans le support en un dihalogénure de magnésium et l'aluminium présent en un trihalogénure d'aluminium. Plus particulièrement, lorsque la réaction d'halogénéation est une réaction de chloration, on transforme le magnésium en dichlorure de magnésium et l'aluminium en trichlorure d'aluminium. En particulier, on peut mettre en oeuvre de 0,2 à 30 millimoles de composé organique halogéné par g de support granulaire.

Selon le procédé on réalise une mise en contact (d) du produit issu de l'étape (c) avec au moins un composé de titane tétravalent. Ce dernier est en général un composé

soluble dans un hydrocarbure. C'est un composé dans lequel le titane est à sa valence maximale, c'est à dire 4. Il a le plus souvent la formule générale $Ti(X^2)_{4-n}(OR^4)_n$ dans laquelle X^2 est un atome d'halogène tel que le brome ou le chlore, R^4 un groupement alcoyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone et n un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 4 de préférence de 0 à 3. On utilise le plus souvent le tétrachlorure de titane, le tétraisopropoxyde de titane, le tétra-n-propoxyde de titane, le tétra-n-butoxyde de titane ou un mélange de ces composés. En général lorsque le catalyseur est utilisé pour fabriquer un polyéthylène de basse densité linéaire, on évite de mettre en oeuvre un composé de titane unique et fortement halogéné comme par exemple un composé ayant la formule précédente dans laquelle n est inférieur à 0,5. Ainsi on préfère utiliser un composé de titane tétravalent de formule dans laquelle n = 1 à 3, de préférence n = 2.

La quantité de composé(s) de titane mise en oeuvre dépend de la quantité de titane souhaitée à fixer sur le support granulaire. En général on utilise de 0,05 à 1 mole de composé(s) de titane par mole de magnésium contenu dans le support granulaire.

La mise en contact du produit issu de l'étape (c) avec le ou les composés de titane est de préférence réalisée au sein d'un hydrocarbure liquide dans lequel le ou les composés de titane sont solubles. Cet hydrocarbure peut être un hydrocarbure aliphatique saturé tel que le n-hexane ou le n-heptane ou un mélange de ces hydrocarbures. La mise en contact peut avoir lieu à une température allant de 0 à 120 °C, de préférence de 20 à 100°C. En pratique, elle peut être effectuée de diverses façons. On peut ajouter le ou les composés de titane à une suspension contenant le produit issu de l'étape (c) ou ajouter le produit issu de l'étape (c) à une solution contenant le ou les composés de titane.

Lorsqu'au moins deux composés de titane sont mis en contact avec le produit issu de l'étape (c), ils peuvent être mis en oeuvre simultanément par exemple sous la forme d'un prémélange ou encore l'un après l'autre. Un composé de titane peut être mis en oeuvre à l'état pur ou dilué dans un hydrocarbure. Bien qu'une grande partie sinon la totalité du composé de titane se fixe sur le support granulaire, le produit solide issu de la mise en contact (d) est avantageusement lavé à l'aide d'un hydrocarbure liquide.

Selon la présente invention, le procédé peut en outre comprendre avantageusement une mise en contact (e) d'un produit issu d'une des étapes (a) à (d) ou de préférence du support granulaire initial avec un composé du silicium notamment réactif vis à vis des fonctions hydroxyle du support. Ce composé de silicium peut être utilisé afin de diminuer la teneur en fonctions hydroxyle présentes initialement dans le support granulaire. La mise en contact (e) peut de préférence constituer la première mise en contact dans le procédé et être ainsi réalisée préalablement aux mises en contact (a) et (b). Le composé de silicium est en général un composé organique. Il peut être choisi parmi les composés de silicium ayant la formule $\text{Si}(\text{R}^5)_m(\text{X}^3)_{4-m}$ dans laquelle R^5 est un groupe alcoyle ayant par exemple de 1 à 6 atomes de carbone, X^3 est un atome d'halogène comme le chlore ou le brome, ou un groupement alcoxy ayant par exemple de 1 à 6 atomes de carbone et $1 \leq m \leq 3$. Le composé de silicium peut être également un silazane comme l'hexaméthylidisilazane (HMDS) ou un siloxane comme l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). On peut utiliser un mélange de composés de silicium. Lors de la mise en contact on peut mettre entre 0,1 et 2, de préférence entre 0,2 et 1 millimoles de composé de silicium par g de support granulaire. Dans la pratique, la mise en contact est effectuée de préférence dans un hydrocarbure liquide à une

température allant de 20 à 120°C, de préférence de 50 à 100°C et selon une durée allant de 10 minutes à 10 heures. A la suite de cette mise en contact le solide obtenu est avantageusement lavé avec un hydrocarbure liquide.

5 Par ailleurs, le procédé peut aussi comprendre une mise en contact (f) du support granulaire ou d'un produit issu d'une des étapes (a) à (d) ou éventuellement (e) avec un composé donneur d'électrons exempt d'hydrogène labile. Ce dernier peut être un éther aliphatique comme le
10 propyléther ; un éther cyclique comme le tétrahydrofurane, le dioxane ; un polyéther comme le méthylglycoléther, le diéthylglycoléther ; un ester aliphatique comme l'acétate d'éthyle ; un ester aromatique comme le benzoate d'éthyle ou le phtalate de dibutyle ; une amine tertiaire comme la
15 triéthylamine ; un amide comme le diméthylformamide ; un siloxane comme le tétraéthoxysilane, le dichlorodiéthoxysilane ; un orthoester comme le triéthylorthoacétate. De préférence on utilise un siloxane ou un orthoester.

20 La mise en contact du support granulaire ou du produit issu d'une des étapes (a) à (d) ou éventuellement (e) avec le composé donneur d'électrons peut être effectuée en mettant en oeuvre entre 0,01 et 2, de préférence entre 0,05 et 0,5 moles de composé donneur d'électrons par mole
25 de magnésium ultérieurement présent dans le support granulaire ou présent dans le produit solide issu d'une des étapes (a) à (d) ou éventuellement (e). Elle est de préférence effectuée sous agitation au sein d'un hydrocarbure liquide comme un hydrocarbure aliphatique
30 saturé tel que le n-hexane, le n-heptane ou un mélange des deux. Elle peut être effectuée à une température allant de 0 à 120°C, de préférence allant de 20 à 100°C. Elle peut durer de 1 minute à 10 heures, de préférence de 5 minutes à 1 heure. Dans la pratique cette mise en contact peut être
35 effectuée de diverses façons. On peut par exemple ajouter

le composé donneur d'électrons à une suspension contenant le support granulaire ou le produit issu d'une des étapes (a) à (d) ou éventuellement (e) selon une durée pouvant aller de 5 minutes à 30 minutes. Le composé donneur
5 d'électrons peut être utilisé à l'état pur ou en solution dans un hydrocarbure liquide. Le produit solide issu de cette mise en contact est avantageusement lavé à l'aide d'un hydrocarbure liquide. La mise en contact du support granulaire ou du produit solide issu d'une des étapes (a) à
10 (d) ou éventuellement (e) avec le composé donneur d'électrons peut s'effectuer simultanément à une ou plusieurs desdites étapes ou encore au cours d'une étape distincte desdites étapes. Cette mise en contact peut notamment s'effectuer à la suite de la mise en contact (c)
15 et préalablement à la mise en contact (d).

Selon une variante très avantageuse de l'invention le catalyseur est préparé à partir d'un support granulaire contenant des fonctions hydroxyle en réalisant les étapes qui comprennent :

- 20 - (e) la mise en contact du support granulaire avec un composé organique de silicium réactif vis à vis des fonctions hydroxyle, tel que celui décrit précédemment,
- (a) et (b) les mises en contact du produit issu de l'étape (e) au cours de deux étapes distinctes (a) et (b),
25 avec le dialcoylmagnésium puis avec le composé organoaluminique, ou avec le composé organoaluminique puis avec le dialcoylmagnésium,
- (c) la mise en contact du produit issu des étapes (a) et (b) avec le composé organique halogéné,
- 30 - (f) la mise en contact du produit issu de l'étape (c) avec le composé donneur d'électrons exempt d'hydrogène labile, tel que décrit précédemment, et
- (d) la mise en contact du produit issu de l'étape (f) avec le composé de titane tétravalent.

Le catalyseur obtenu par le procédé de l'invention contient le plus souvent de 0,1 à 1 millimole de titane par g de support granulaire. Il peut être transformé en prépolymère d'oléfine, notamment d'éthylène ou de propylène préalablement à toute polymérisation. La prépolymérisation est réalisée généralement par mise en contact du catalyseur avec au moins une oléfine, en présence d'un cocatalyseur tel que décrit ultérieurement.

Le catalyseur peut être avantageusement utilisé pour (co-)polymériser dans des conditions industrielles au moins une oléfine ayant de 2 à 10 atomes de carbone comme par exemple l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1. Plus particulièrement, on l'utilise pour fabriquer des polymères ou des copolymères de l'éthylène ayant une densité pouvant aller de 0,880 à 0,970.

Les (co-)polymères peuvent être fabriqués en suspension dans un hydrocarbure liquide ou avantageusement en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé et/ou mécaniquement agité. Le catalyseur est mis en oeuvre avec un cocatalyseur qui est choisi parmi les composés organométalliques d'un métal appartenant aux groupes I à III de la classification périodique des éléments. On utilise avantageusement un composé organoaluminique et de préférence le triméthylaluminium ou le triéthylaluminium.

Les (co-)polymères obtenus à l'aide du catalyseur de l'invention contiennent peu de titane résiduel. Le plus souvent ils contiennent moins de 10, de préférence moins de 5 parties en poids par million (ppm) de titane. Ils peuvent avoir un indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg ($IF_{2,16}$) compris entre 0,01 et 200 g par 10 minutes. Ils peuvent avoir une répartition des masses moléculaires relativement étroite, notamment caractérisée par une largeur comprise entre 2,5 et 4,5 et le plus souvent entre 3 et 4. Ils sont constitués d'une poudre

ayant une masse volumique apparente allant le plus souvent de 0,37 à 0,55 g/cm³. Les particules de polymère peuvent être sensiblement sphériques et avoir un diamètre moyen en masse compris entre 300 et 1200 microns.

5

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

a) Préparation d'un catalyseur

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 constituée d'un matériau poreux disposée dans
15 la partie inférieure du cylindre. Il est également muni d'une résistance électrique chauffante et d'une alimentation en gaz de fluidisation.

Dans le réacteur maintenu à 60°C et alimenté par un gaz de fluidisation constitué d'azote contenant moins de
20 2 parties en volume par million (vpm) de vapeur d'eau, qui circule selon une vitesse ascensionnelle de 12 cm/s, on introduit 17,6 kg de silice microsphéroïdale vendue sous l'appellation commerciale "ES 70" ® par la société Joseph Crosfield and Sons (Grande-Bretagne). Elle est constituée
25 de particules sphéroïdales ayant un diamètre moyen en masse de 45 µm. On la sèche pendant 5 heures à 800°C. Les opérations suivantes sont effectuées sous une atmosphère d'azote.

Dans un réacteur de 240 litres en acier
30 inoxydable, muni d'un dispositif d'agitation tournant à 166 tours par minute, on introduit 130 l de n-hexane, 17,6 kg de la silice séchée précédemment, et 26,4 moles d'HMDS, à la température de 50°C. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 2 heures à 80°C. Le produit solide ainsi obtenu est

lavé trois fois avec à chaque fois 130 l de n-hexane à 50°C.

On introduit ensuite dans le réacteur en 30 minutes, 26,4 moles de dibutylmagnésium, à la température de 50°C. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 1 heure à 50°C.

Toujours à 50°C, on introduit en 30 minutes, 3,4 moles de triéthylaluminium. Le mélange obtenu est maintenu agité pendant 1 heure à 50°C.

Sous agitation et à 50°C, on introduit dans le réacteur en 30 minutes, 63,1 moles de chlorure de tertio-butyle. Au bout de ce temps, le mélange est agité pendant 1 heure à 50°C. Le produit solide obtenu est lavé trois fois avec 130 l de n-hexane.

Ensuite à 50°C on introduit dans le réacteur en 15 minutes, 2,64 moles de triéthylorthoacétate. Le mélange obtenu est agité pendant 1 heure à 50°C.

Ensuite, toujours à 50°C, on introduit dans le réacteur en 1 heure, simultanément 2,64 moles de tétrachlorure de titane et 2,64 moles de tétra-n-propoxyde de titane. Le mélange obtenu est ensuite agité pendant 2 heures à 50°C, puis lavé 5 fois avec à chaque fois 130 l de n-hexane et enfin refroidi à une température voisine de 20°C.

Le catalyseur solide obtenu contient par gramme de silice :

- 1,44 millimoles de magnésium,
- 3,34 millimoles de chlore,
- 0,16 millimole d'aluminium,
- 0,20 millimole de titane.

b) Copolymérisation de l'éthylène en phase gazeuse

Dans un réacteur à lit fluidisé de 74 cm de diamètre, on introduit sous atmosphère d'azote 300 kg d'une poudre de polyéthylène anhydre à titre de poudre de charge provenant d'une réaction précédente. On y introduit ensuite

un mélange gazeux chauffé à 85°C, constitué d'hydrogène, d'éthylène, de butène-1 et d'azote et animé d'une vitesse ascensionnelle de 44 cm/s. Les pressions partielles des constituants de ce mélange sont :

5	hydrogène	0,28 MPa
	éthylène	0,40 MPa
	butène-1	0,016 MPa
	azote	1,2 MPa

Puis on introduit dans ce réacteur le catalyseur obtenu précédemment selon un débit de 36 g par heure et du triéthylaluminium selon un débit de 180 millimoles par heure. Après stabilisation des conditions de polymérisation, on obtient selon un débit de 72 kg/h une poudre de copolymère ayant :

- | | |
|----|--|
| 15 | - une masse volumique apparente de 0,43 g/cm ³ |
| | - un indice de fluidité IF _{2,16} de 4,3 g/10 minutes |
| | - une densité de 0,955 |
| | - un diamètre moyen en poids de 500 µm |
| | - un taux de fines particules ayant un diamètre |
| 20 | inférieur à 125 µm de 1,2 % en poids |
| | - une teneur en titane de 4 ppm |

Exemple 2

Copolymérisation de l'éthylène en phase gazeuse

25 On opère comme à l'exemple 1 (b) à la différence que la température du gaz de fluidisation est de 88°C au lieu de 85°C et que les pressions partielles des constituants du mélange gazeux sont :

	hydrogène	0,30 MPa
30	éthylène	0,50 MPa
	butène-1	0,02 MPa
	azote	1,08 MPa

Après stabilisation des conditions de polymérisation, on obtient selon un débit de 75 kg/h une poudre de copolymère ayant :

- une masse volumique apparente de 0,42 g/cm³
- 5 - un indice de fluidité IF_{2,16} de 4,4 g/10 minutes
- une densité de 0,954
- un diamètre moyen en poids de 500 µm
- un taux de fines particules ayant un diamètre inférieur à 125 µm de 1,5 % en poids
- 10 - une teneur en titane de 4 ppm.

Exemple 3

Copolymérisation de l'éthylène en phase gazeuse

Dans un réacteur à lit fluidisé de 74 cm de
 15 diamètre, on introduit sous atmosphère d'azote 300 kg d'une poudre de polyéthylène anhydre à titre de poudre de charge provenant d'une réaction précédente. On y introduit ensuite un mélange gazeux chauffé à 80°C, constitué d'hydrogène, d'éthylène, d'hexène-1 et d'azote et animé d'une vitesse
 20 ascensionnelle de 44 cm/s. Les pressions partielles des constituants de ce mélange sont :

hydrogène	0,09 MPa
éthylène	0,60 MPa
hexène-1	0,096 MPa
25 azote	1,11 MPa

Puis on introduit dans ce réacteur le catalyseur préparé à l'exemple 1 (a) selon un débit de 42 g par heure et du triéthylaluminium selon un rapport molaire Al/Ti de
 7. Après stabilisation des conditions de polymérisation, on
 30 obtient selon un débit de 105 kg/h une poudre de copolymère ayant :

- une masse volumique apparente de 0,37 g/cm³
- un indice de fluidité IF_{2,16} de 1,5 g/10 minutes
- une densité de 0,919
- 35 - un diamètre moyen en poids de 650 µm

- un taux de fines particules ayant un diamètre inférieur à 125 μm de 0,5 % en poids
- une teneur en titane de 3,2 ppm.

5 Exemple 4

Copolymérisation de l'éthylène en phase gazeuse

On opère comme à l'exemple 3 à la différence que la température du gaz de fluidisation est de 85°C au lieu de 80°C et que les pressions partielles des constituants du mélange gazeux sont :

hydrogène	0,078 MPa
éthylène	0,60 MPa
hexène-1	0,096 MPa
azote	1,12 MPa

Après stabilisation des conditions de polymérisation, on obtient selon un débit de 100 kg/h une poudre de copolymère ayant :

- une masse volumique apparente de 0,37 g/cm³
- un indice de fluidité IF_{2,16} de 1,1 g/10 minutes
- une densité de 0,918
- un diamètre moyen en poids de 650 μm
- un taux de fines particules ayant un diamètre inférieur à 125 μm de 0,5 % en poids
- une teneur en titane de 2,5 ppm.

25

Exemple 5 (comparatif)

a) Préparation d'un catalyseur

On opère comme à l'exemple 1 (a) excepté le fait que le dibutylmagnésium et le triéthylaluminium sont ajoutés au réacteur simultanément sous la forme d'un mélange vendu par AKZO sous la référence "Magala 7.5 E" ®. Les quantités d'aluminium et de magnésium mises en oeuvre sont les mêmes qu'à l'exemple 1 (a).

Le catalyseur solide obtenu contient par gramme de silice :

- 1,43 millimoles de magnésium,
- 3,33 millimoles de chlore,
- 0,186 millimole d'aluminium,
- 0,20 millimole de titane.

5

b) Copolymérisation de l'éthylène

Dans un réacteur à lit fluidisé de 74 cm de diamètre, on introduit sous atmosphère d'azote 300 kg d'une poudre de polyéthylène anhydre à titre de poudre de charge
 10 provenant d'une réaction précédente. On y introduit ensuite un mélange gazeux chauffé à 89°C, constitué d'hydrogène, d'éthylène, de butène-1 et d'azote et animé d'une vitesse ascensionnelle de 44 cm/s. Les pressions partielles des constituants de ce mélange sont :

15	hydrogène	0,38 MPa
	éthylène	0,70 MPa
	butène-1	0,021 MPa
	azote	0,89 MPa

Puis on introduit dans ce réacteur le catalyseur
 20 obtenu précédemment selon un débit de 47 g par heure et du triéthylaluminium selon un rapport molaire Al/Ti de 7,8. Après stabilisation des conditions de polymérisation, on obtient selon un débit de 94 kg/h une poudre de copolymère ayant :

- 25 - une masse volumique apparente de 0,39 g/cm³
- un indice de fluidité IF_{2,16} de 4,4 g/10 minutes
- une densité de 0,952
- un diamètre moyen en poids de 500 µm
- un taux de fines particules ayant un diamètre
 30 inférieur à 125 µm de 1,5 % en poids
- une teneur en titane de 4 ppm

Dans cet exemple on note que la masse volumique apparente obtenue est nettement plus faible que celle
 obtenue dans les exemples 1 et 2 réalisés selon
 35 l'invention.

Exemple 6 (comparatif)**Copolymérisation de l'éthylène en phase gazeuse**

On opère comme à l'exemple 3 excepté le fait que
5 l'on utilise le catalyseur de l'exemple 5 (a) à la place du
catalyseur de l'exemple 1 (a), et le fait que les pressions
partielles des constituants du mélange gazeux sont :

	hydrogène	0,10 MPa
	éthylène	0,60 MPa
10	hexène-1	0,096 MPa
	azote	1,2 MPa

Après stabilisation des conditions de
polymérisation, on obtient selon un débit de 77 kg/h une
poudre de copolymère ayant :

- 15 - une masse volumique apparente de 0,35 g/cm³
- un indice de fluidité IF_{2,16} de 0,8 g/10 minutes
- une densité de 0,917
- un diamètre moyen en poids de 750 µm
- un taux de fines particules ayant un diamètre
- 20 inférieur à 125 µm de 0,5 % en poids
- une teneur en titane de 3 ppm.

Dans cet exemple, la masse volumique apparente du
copolymère obtenu est nettement plus faible que celle
obtenue dans les exemples 3 et 4 réalisés selon
25 l'invention.

Revendications

5

1. Procédé de préparation d'un catalyseur de type Ziegler-Natta comportant un support granulaire à base d'un oxyde réfractaire caractérisé en ce que les étapes du procédé comprennent :

- 10 - (a) et (b) les mises en contact du support granulaire au cours de deux étapes distinctes (a) et (b) avec un dialcoylmagnésium puis avec un composé organoaluminique, ou avec un composé organoaluminique puis avec un dialcoylmagnésium,
- 15 - (c) la mise en contact du produit issu des étapes (a) et (b), avec un composé organique halogéné, et
 - (d) la mise en contact du solide issu de l'étape (c) avec au moins un composé de titane tétravalent.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dialcoylmagnésium répond à la formule générale MgR^1R^2 dans laquelle R^1 et R^2 , étant identiques ou différents, sont des radicaux alcoyle comportant de 2 à 10 atomes de carbone.

25

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé organoaluminique a la formule générale $Al(R^3)_p(X^1)_{p-3}$ dans laquelle R^3 est un radical alcoyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, X^1 est
 30 un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, et p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 3.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend une mise en contact du support granulaire ou d'un produit issu d'une des étapes (a) à (d) avec un composé de silicium.

5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend une mise en contact du support granulaire ou d'un produit issu d'une des étapes (a) à (d) avec un composé donneur d'électrons exempt
10 d'hydrogène labile.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce le catalyseur est préparé à partir d'un support granulaire en réalisant les étapes qui
15 comprennent :

- (e) la mise en contact du support granulaire avec un composé de silicium,
- (a) et (b) les mises en contact du produit issu de l'étape (e) au cours de deux étapes distinctes (a) et (b),
20 avec le dialcoylmagnésium puis avec le composé organoaluminique, ou avec le composé organoaluminique puis avec le dialcoylmagnésium,
- (c) la mise en contact du produit issu des étapes (a) et (b) avec le composé organique halogéné,
- 25 - (f) la mise en contact du solide issu de l'étape (c) avec le composé donneur d'électrons exempt d'hydrogène labile, et
- (d) la mise en contact du produit issu de l'étape (f) avec le composé de titane tétravalent.

30

7. Catalyseur susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Utilisation du catalyseur selon la revendication
35 7, pour (co-)polymériser au moins une oléfine.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le catalyseur est mis en oeuvre en présence de triméthylaluminium ou de triéthylaluminium en tant que cocatalyseur.

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9, pour obtenir un (co-)polymère ayant une masse volumique apparente allant de 0,37 à 0,55 g/cm³.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP-A-0 595 574 (BP CHEMICALS) * revendications 1,5,6,7.9-11 * * exemples 1,11,12 * ---	1-10
Y	EP-A-0 249 869 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * exemples 1-3,6-15 * * revendications 1-3 * ---	1-10
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 10, 10 Mars 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 77167, page 18; colonne 1; * abrégé * & JP-A-54 123 594 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY) ---	1-3,5, 7-9
Y	US-A-4 711 865 (SPECA ANTHONY N.) * exemple 1 * ---	1-3,5, 7-9
A	EP-A-0 127 530 (ATOCHM) * page 21 - page 22; exemples 10-12 * * revendications 1,8,10,20 * ---	1
A	EP-A-0 093 494 (CHISSO CORPORATION) * revendications 1,6 * * exemple 1 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 Février 1966		Fischer, B
<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 (P04C13)