



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005957A5

NUMERO DE DEPOT : 09200526

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 05 Avril 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 05 Juin 1992 à 14H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : ANTHOINE Paul, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D'UN SYSTEME CATALYTIQUE, PROCEDE DE (CO)POLYMERISATION D'OLEFINES ET (CO)POLYMERES D'AU MOINS UNE OLEFINE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Avril 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE COCK
Secrétaire d'administration

Procédé de préparation d'un système catalytique,
procédé de (co)polymérisation d'oléfines et
(co)polymères d'au moins une oléfine

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un système catalytique ionique, au départ d'un métallocène neutre dérivé d'un métal de transition éventuellement supporté par exemple sur de la silice, d'un composé organoaluminique et
5 d'un agent ionisant. L'invention concerne également un procédé de (co)polymérisation d'oléfines, typiquement de l'éthylène et du propylène.

La demande de brevet EP-426638 (FINA TECHNOLOGY INC.) divulgue un procédé de polymérisation d'oléfines selon lequel,
10 dans une première étape, on mélange l'oléfine avec un composé alkylaluminique et, dans une deuxième étape, on y ajoute un catalyseur. Selon ce procédé connu, le catalyseur est obtenu en mélangeant un agent ionisant tel que le tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium avec un métallocène neutre
15 dérivé d'un métal de transition et sélectionné parmi les dérivés du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène. Bien que les métallocènes halogénés soient cités, seuls les métallocènes diméthylés, non halogénés sont explicités dans les exemples.

Les métallocènes polyméthylés, non halogénés sont généralement des produits instables obtenus par une synthèse laborieuse. On a par ailleurs observé que des catalyseurs fabriqués au départ de métallocènes polyméthylés, non halogénés sont particulièrement instables et présentent, lors de leur utilisation pour la polymérisation d'oléfines, une activité qui décroît
20 rapidement dès le moment de leur préparation. Ce comportement rend ces catalyseurs peu reproductibles et dès lors inefficaces à la polymérisation d'oléfines.

L'invention remédie aux désavantages du procédé connu décrit ci-dessus, en fournissant un procédé nouveau, qui permet
30 l'obtention de systèmes catalytiques ioniques préparés au départ de métallocènes (éventuellement supportés), évitant l'emploi de

métallocènes polyméthylés, non halogénés, instables et contournant ainsi leur synthèse laborieuse. Un autre objectif de l'invention est de fournir des systèmes catalytiques préparés in situ dans le réacteur de polymérisation, simplifiant ainsi le
 5 procédé de polymérisation en éliminant l'étape antérieure de la génération du métallocène ionique.

En conséquence, l'invention concerne un procédé de préparation d'un système catalytique selon lequel on met en oeuvre au moins un composé organoaluminique de formule générale $AlTT'T''$,
 10 dans laquelle T, T' et T'' désignent chacun un radical hydrocarboné pouvant éventuellement comprendre de l'oxygène, au moins un métallocène neutre dérivé d'un métal de transition et au moins un agent ionisant; selon l'invention, le métallocène neutre est sélectionné parmi les composés de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xZ_z$, dans
 15 laquelle :

- C_p désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle ou un dérivé substitué de ce radical
- C_p' désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle ou un dérivé substitué de ce radical, ou un radical
 20 dérivé d'un élément choisi parmi les groupes VA et VIA du tableau périodique, les groupes C_p et C_p' pouvant être liés par un pont covalent
- M désigne un métal de transition choisi parmi les groupes IIIB, IVB, VB et VIB du tableau périodique
- 25 - a, b, x et z désignent des nombres entiers tels que $(a + b + x + z) = m$, $x \geq 1$, $z \geq 0$ et a et/ou b $\neq 0$
- m désigne la valence du métal de transition M
- X désigne un halogène
- Z désigne un radical hydrocarboné pouvant éventuellement
 30 comprendre de l'oxygène ou un radical silyl de formule $(-R_t-Si-R'R''R''')$, où $0 \leq t \leq 1$
- R désigne un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement substitué
- R', R'' et R''' désignent chacun un halogène ou un groupe
 35 alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement substitué,

et on prépare, dans une première étape, un mélange du composé organoaluminique et du métallocène neutre dans au moins un diluant hydrocarboné et on y ajoute, dans une deuxième étape, l'agent ionisant.

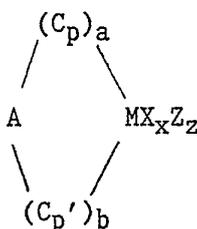
5 Dans le procédé selon l'invention les composés organo-aluminiques de formule générale $AlT'T''$ peuvent être choisis parmi les trialkylaluminium tels que le tributyl-, le triméthyl-, le triéthyl-, le tripropyl-, le triisopropyl-, le triisobutyl-, le trihexyl-, le trioctyl- et le tridodécylaluminium. Les
10 composés organoaluminiques préférés sont ceux dont les radicaux hydrocarbonés sont choisis parmi les groupes alkyle, alkényle, aryle et alkoxy éventuellement substitués, contenant jusqu'à 20 atomes de carbone. Les composés organoaluminiques les plus avantageux sont le triéthylaluminium et le triisobutylaluminium.

15 Dans le procédé de préparation selon l'invention les dérivés organiques neutres de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xZ_z$, dans le cas où z est égal à 0, peuvent par exemple être choisis parmi les métallocènes de scandium mono- et dihalogénés tels que le chlorodi-(cyclopentadiényl)scandium et le dichloro(indényl)scandium, les
20 métallocènes de titane mono-, di- et trihalogénés tels que le chlorotri(pentaméthylcyclopentadiényl)titane, le dibromodi-(méthylcyclopentadiényl)titane et le trichloro(cyclopentadiényl)-titane, les métallocènes de zirconium mono-, di- et trihalogénés tels que le iodotri(cyclopentadiényl)zirconium, le dibromo(cyclo-
25 pentadiényl-1-indényl)zirconium, le trichloro(fluorényl)-zirconium, les métallocènes d'hafnium mono-, di- et trihalogénés, les métallocènes de vanadium mono-, di- et trihalogénés tels que le chlorotri(cyclopentadiényl)vanadium, le dichlorodi(éthylcyclo-
30 pentadiényl)vanadium et le trichloro(éthylindényl)vanadium, les métallocènes de chrome trivalents mono- et dihalogénés tels que le dichloro(cyclopentadiényl)chrome.

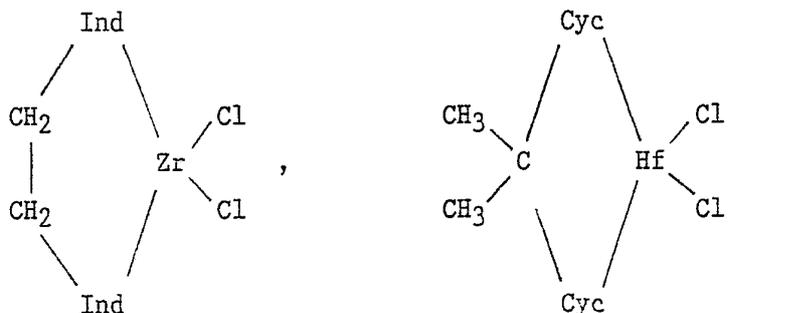
Dans le cas où z est différent de 0 et où Z est un radical hydrocarboné, les métallocènes neutres de formule
 $(C_p)_a(C_p')_bMX_xZ_z$ peuvent par exemple être choisis parmi le
35 chloro(cyclopentadiényl)éthylscandium, le dibromo(méthylcyclopentadiényl)butyltitane, le chloro(indényl)isopropyltitane, le dichloro(fluorényl)hexylzirconium.

Dans le cas où z est différent de 0 et où Z est un radical silyl de formule $(-R_t-Si-R'R''R''')$, les métallocènes neutres de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xZ_z$ peuvent par exemple être choisis parmi les métallocènes cités ci-dessus dans le cas où z est égal à 0, dans lesquels on a substitué un ou plusieurs des groupes C_p , C_p' et X par le radical silyl $(-R_t-Si-R'R''R''')$, le nombre de radicaux cyclopentadiényle, indényle et fluorényle éventuellement substitué et le nombre d'halogènes étant au moins égaux à 1. On peut citer comme exemple du radical silyl, l'allyldiméthylchlorosilyl, l'allylméthyl-diéthoxysilyl, le 5-(dicycloheptényl)-trichlorosilyl, le 2-bromo-3-triméthylsilyl-1-propényl, le 3-chloropropyldiméthylvinylsilyl, le 2-(3-cyclohexényl)éthyl-triméthoxysilyl et le diphenylvinylchlorosilyl.

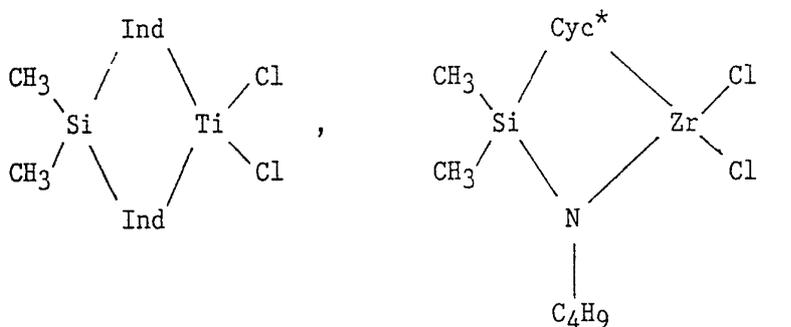
Les métallocènes ayant un pont covalent connectant les deux groupes C_p et C_p' peuvent être choisis parmi ceux de formule générale :



dans laquelle A représente un radical alkyl, alkényle, aryl-alkyle, alkylaryle, arylalkényle, alkoxy éventuellement halogéné ou un radical dérivé du silicium, du germanium ou de l'étain. On peut citer comme exemple des métallocènes pontés, ceux répondant aux formules :



- 5 -



dans lesquelles Ind représente le radical indényle, Cyc représente le radical cyclopentadiényle et Cyc* représente le radical pentaméthylcyclopentadiényle.

Les métallocènes de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xZ_z$ préférés sont ceux dont C_p et C_p' sont choisis parmi les radicaux cyclopentadiényle, indényle et fluorényle éventuellement liés par un pont covalent du type alkyle et dont le métal de transition est choisi parmi le titane, le zirconium et l'hafnium. On obtient des résultats particulièrement satisfaisants avec les métallocènes dérivés du zirconium.

Dans le procédé selon l'invention on entend désigner par agent ionisant, un composé comprenant une première partie qui présente les propriétés d'un acide de Lewis et qui est capable d'ioniser le métallocène neutre et une deuxième partie, qui est inerte vis-à-vis du métallocène ionisé et qui est capable de stabiliser le métallocène ionisé. L'agent ionisant peut être un composé ionique comprenant un cation présentant les propriétés d'un acide de Lewis et un anion constituant la deuxième partie précitée de l'agent ionisant. Les acides de Lewis cationiques préférés sont le carbénium, le sulfonium et l'oxonium. Les anions ayant conduit à de très bons résultats sont les organoborates. On entend désigner par organoborate un dérivé du bore, dans lequel l'atome de bore est lié à 4 substituants organiques. On peut citer comme exemples d'agents ionisants ioniques, le tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium, le tétrakis(pentafluorophényl)borate de N,N-diméthylanilium et le tétrakis(pentafluorophényl)borate de tri(n-butyl)ammonium.

En variante, l'agent ionisant peut également être un composé nonionique, par exemple le tri(pentafluorophényl)bore, le

triphénylbore, le triméthylbore, le tri(triméthylsilyl)borate et les organoboroxines.

L'agent ionisant est de préférence sélectionné parmi le tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium et le
5 tri(pentafluorophényl)bore.

La première étape du procédé de préparation suivant l'invention consiste à préparer un mélange du composé organo-
aluminique et du métallocène neutre dans au moins un diluant
hydrocarboné afin de substituer au moins un des halogènes du
10 métallocène neutre par un radical hydrocarboné. Le diluant
hydrocarboné utilisé dans cette étape peut être choisi parmi les
hydrocarbures aliphatiques tels que les alcanes linéaires (par
exemple le n-butane, le n-hexane et le n-heptane), les alcanes
ramifiés (par exemple l'isobutane, l'isopentane, l'isooctane et
15 le 2,2-diméthylpropane), les cycloalcanes (par exemple le cyclo-
pentane et le cyclohexane), parmi les hydrocarbures aromatiques
monocycliques tels que le benzène et ses dérivés, par exemple le
toluène et parmi les hydrocarbures aromatiques polycycliques,
chaque cycle pouvant être substitué. On peut bien entendu
20 utiliser simultanément plusieurs diluants hydrocarbonés. Le
toluène convient bien.

Les quantités respectives du composé organoaluminique et du
métallocène neutre dépendent du choix de ces composés. En
pratique, on a intérêt à utiliser le composé organoaluminique en
25 une quantité suffisante pour substituer la totalité des atomes
d'halogènes du métallocène neutre. Il peut être avantageux
d'utiliser des quantités supérieures du composé organoaluminique
pour bénéficier de ses propriétés de capteur d'impuretés au cours
de la fabrication du système catalytique. A cet effet, on recom-
30 mande par exemple que le rapport molaire du composé organo-
aluminique au métallocène neutre soit au moins égal à 10. Afin
de bénéficier également des propriétés précitées du composé
organoaluminique au cours de l'utilisation du système catalytique
dans un procédé de polymérisation d'oléfine, on recommande que le
35 rapport molaire du composé organoaluminique au métallocène neutre
soit au moins égal à 100, par exemple environ 1000.

Dans cette première étape du procédé de préparation selon l'invention le mélange est préparé à une température pouvant varier de la température ambiante à la température d'ébullition du composé le plus volatile du mélange à la pression de travail, tout en restant en dessous de la température de décomposition thermique des composants du mélange. La température dépend dès lors de la nature des composants du mélange et est généralement supérieure à 15 °C, de préférence au moins égale à 20 °C. Elle est habituellement au maximum égale à 80 °C, de préférence inférieure à 70 °C. La température ambiante convient particulièrement bien.

La durée de cette première étape doit être suffisante pour permettre une réaction complète du métallocène avec le composé organoaluminique. Elle peut varier de quelques secondes à plusieurs heures. En pratique, on n'a pas intérêt à postposer la deuxième étape, la réaction à la première étape étant en général instantanée. Le mélange peut être agité pendant toute la durée de la première étape ou pendant une partie de celle-ci.

Le mélange préparé au cours de la première étape du procédé selon l'invention, peut comprendre plus qu'un composé organoaluminique et plus qu'un métallocène neutre.

Dans la deuxième étape du procédé selon l'invention, on ajoute au mélange obtenu dans la première étape précitée, l'agent ionisant.

Dans la deuxième étape du procédé selon l'invention, l'agent ionisant doit de préférence être mis en oeuvre en une quantité suffisante pour ioniser le métallocène. La quantité d'agent ionisant à mettre en oeuvre va dès lors dépendre du métallocène neutre et de l'agent ionisant sélectionnés. En général, on peut utiliser une quantité d'agent ionisant telle que le rapport molaire de l'agent ionisant au métallocène neutre mis en oeuvre à la première étape précitée soit au moins égale à 0,1, en particulier au moins égale à 0,5, les valeurs inférieures à 10 étant préférées, celles inférieures à 2 étant recommandées.

Cette seconde étape du procédé selon l'invention peut être effectuée à toute température inférieure à la température

d'ébullition du composé le plus volatile du milieu réactionnel à la pression de travail. Par milieu réactionnel on entend désigner le milieu obtenu après l'ajout de l'agent ionisant lors de la deuxième étape du procédé suivant l'invention. La
5 température est généralement supérieure à - 50 °C, de préférence au moins égale à 0 °C; elle est habituellement inférieure à 100 °C, de préférence au maximum égale à 80 °C. La température ambiante convient particulièrement bien.

La durée de cette seconde étape doit être suffisante pour
10 permettre une ionisation complète du produit de la réaction entre le métallocène neutre et le composé organoaluminique obtenu à la première étape précitée. Elle peut varier de quelques secondes à plusieurs heures. La réaction étant généralement instantanée, les durées variant de 0,5 à 30 minutes sont les plus courantes.
15 Le milieu réactionnel peut être agité pendant toute la durée de la deuxième étape ou pendant une partie de celle-ci.

Dans cette deuxième étape du procédé suivant l'invention, on peut ajouter au mélange issu de la première étape plus qu'un agent ionisant.

20 Dans une première forme d'exécution du procédé selon l'invention, le métallocène neutre est mis en oeuvre sous forme solide. Ceci implique que le diluant hydrocarboné utilisé dans la première étape du procédé selon l'invention, doit être tel que le métallocène neutre y soit soluble. A cet effet on peut par
25 exemple utiliser comme diluant hydrocarboné tout hydrocarbure aromatique. Le toluène convient bien. Dans cette forme d'exécution, la quantité du diluant hydrocarboné mise en oeuvre doit être suffisante pour y permettre une dissolution complète du métallocène neutre. La quantité du diluant hydrocarboné dépend
30 dès lors de sa nature, de la nature du métallocène neutre et de la température à laquelle la première étape du procédé selon l'invention est effectuée.

Dans une variante de cette première forme d'exécution du procédé selon l'invention que l'on préfère, le métallocène neutre
35 est mis en oeuvre sous la forme d'une solution. A cet effet, on le dissout au préalable dans un hydrocarbure aromatique, de

préférence le toluène. Dans cette variante le choix du diluant hydrocarboné utilisé dans la première étape du procédé selon l'invention est indépendant de la nature du métallocène neutre. Dès lors, on peut utiliser comme diluant hydrocarboné les

5 hydrocarbures aromatiques et aliphatiques cités plus haut. Les diluants hydrocarbonés préférés sont les hydrocarbures aromatiques. Le toluène convient bien.

Une deuxième forme d'exécution du procédé suivant l'invention consiste à mettre l'agent ionisant en oeuvre sous

10 forme solide. Dans cette deuxième forme d'exécution, le choix du diluant hydrocarboné utilisé lors de la première étape doit être tel que l'agent ionisant y soit soluble. Les diluants hydrocarbonés capables de dissoudre l'agent ionisant peuvent être sélectionnés parmi les hydrocarbures aromatiques tels que le

15 toluène et les hydrocarbures aliphatiques halogénés tels que le chlorure de méthylène et le chloroforme. Le toluène convient bien. Dans cette forme d'exécution, la quantité du diluant hydrocarboné mise en oeuvre doit être suffisante pour y permettre une dissolution complète de l'agent ionisant. La quantité du

20 diluant hydrocarboné dépend dès lors de sa nature, de la nature de l'agent ionisant et de la température à laquelle la deuxième étape du procédé selon l'invention est effectuée.

Dans une variante de cette deuxième forme d'exécution, l'agent ionisant est mis en oeuvre sous forme d'une solution. A

25 cet effet on le dissout au préalable dans un hydrocarbure aromatique tel que le toluène ou dans un hydrocarbure aliphatique halogéné tel que le chlorure de méthylène et le chloroforme. Dans cette variante le choix du diluant hydrocarboné utilisé lors de la première étape du procédé suivant l'invention ne dépend pas

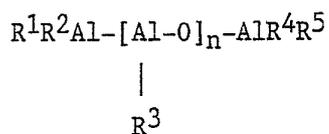
30 de la nature de l'agent ionisant. Par conséquent, le diluant hydrocarboné peut être choisi parmi les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques cités plus haut.

Dans une troisième forme d'exécution du procédé selon l'invention, le métallocène neutre est déposé sur un support

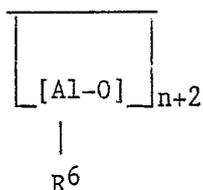
35 minéral. A cet effet, on imprègne le support minéral, éventuellement activé au préalable par tout moyen connu, avec une

solution du métallocène neutre. La solution peut être préparée
 comme dans la variante de la première forme d'exécution du
 procédé selon l'invention, explicitée plus haut. Le support
 minéral peut être sélectionné parmi les oxydes minéraux tels que
 5 les oxydes de silicium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de
 thorium, leurs mélanges et les oxydes mixtes de ces métaux tels
 que le silicate d'aluminium et le phosphate d'aluminium et parmi
 les halogénures minéraux tels que le chlorure de magnésium. La
 silice, l'alumine et le chlorure de magnésium sont préférés. La
 10 température opératoire de l'imprégnation peut varier de la tempé-
 rature ambiante à la température d'ébullition de la solution du
 métallocène neutre et la durée de l'imprégnation peut varier de
 quelques minutes à plusieurs heures. Dans cette forme
 d'exécution du procédé selon l'invention, le support minéral
 15 imprégné du métallocène neutre est recueilli de la solution, puis
 dispersé dans le diluant hydrocarboné et mélangé au composé
 organoaluminique au cours de la première étape explicitée plus
 haut.

Dans une variante de cette troisième forme d'exécution du
 20 procédé selon l'invention, le support minéral est traité avec une
 solution d'alumoxane. L'alumoxane peut être choisi parmi les
 composés linéaires de formule :



et les composés cycliques de formule :



dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 représentent chacun un
 25 groupe alkyle contenant jusqu'à 18 atomes de carbone, de préfé-
 rence jusqu'à 12 atomes de carbone et $2 \leq n \leq 50$. On utilise de

préférence le méthylalumoxane. L'alumoxane est mis en solution dans un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques monocycliques tels que les alcanes linéaires, les alcanes ramifiés et les cycloalcanes, parmi les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et ses dérivés par exemple le toluène, parmi les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans lesquels chaque cycle peut être substitué et parmi leurs mélanges. Les solvants organiques préférés sont les hydrocarbures aromatiques. Le toluène convient particulièrement bien.

5

10 La température opératoire du traitement avec la solution d'alumoxane peut varier de la température ambiante à la température d'ébullition du solvant organique et la durée de l'imprégnation peut varier de quelques minutes à plusieurs heures, par exemple 5 minutes à 6 heures. Dans cette variante, l'imprégnation du support minéral avec la solution du métallocène neutre peut être exécutée avant ou après avoir traité le support minéral avec la solution d'alumoxane. On préfère traiter le support minéral avec la solution d'alumoxane avant de l'imprégner avec la solution du métallocène neutre.

15

20 Dans une quatrième forme d'exécution du procédé selon l'invention, l'agent ionisant est déposé sur un support minéral. A cet effet, on imprègne le support minéral, éventuellement activé au préalable par tout moyen connu, avec une solution de l'agent ionisant. La solution peut être préparée comme dans la variante de la deuxième forme d'exécution du procédé selon l'invention, explicitée plus haut. Le support minéral est conforme à celui utilisé comme support du métallocène neutre explicité ci-dessus. Les conditions opératoires de l'imprégnation sont conformes à celles décrites dans la troisième

25

30 forme d'exécution du procédé selon l'invention.

Dans une cinquième forme d'exécution du procédé selon l'invention, on met en oeuvre un métallocène neutre de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_x(-R_t-Si-R'R''R''')$ que l'on a préparé en faisant réagir un composé de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xH_z$ avec un silane dans un solvant adéquat. A titre d'exemples, on peut citer, comme

35

composé de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xH_z$, ceux cités plus haut comme

exemple de métallocènes de formule $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xZ_z$ dans le cas où z est égal à 0, dans lesquels on a substitué un ou plusieurs des groupes C_p , $C_{p'}$ et X par l'hydrogène, le nombre de radicaux cyclopentadiényle, indényle et fluorényle éventuellement substitué et le nombre d'halogènes étant au moins égaux à 1. Des composés de formule $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xH_z$ ayant conduit à de très bons résultats, sont notamment ceux dérivés du zirconium, du titane et de l'hafnium, dont C_p et $C_{p'}$ sont choisis parmi les radicaux cyclopentadiényle, indényle et fluorényle éventuellement liés par un pont covalent du type alkyle. On utilise de préférence ceux dérivés du zirconium. Comme exemples de silanes utilisables dans cette forme d'exécution, on peut citer, l'allyldiméthylchlorosilane, l'allylméthyl-diéthoxysilane, le 5-(dicycloheptényl)-trichlorosilane, le 2-bromo-3-triméthylsilyl-1-propène, le 3-chloropropyldiméthylvinylsilane, le 2-(3-cyclohexényl)éthyl-triméthoxysilane, le diphenylvinylchlorosilane, le vinyl-triphénoxysilane, le vinyltrichlorosilane, le 2-(triméthylsilyl-méthyl)-1,3-butadiène et le 3-(triméthylsilyl)cyclopentène. Les silanes préférés sont les alkénylsilanes non chlorés tels que l'allyltriéthoxysilane, l'allyltriméthylsilane, le 5-(bicycloheptényl)triéthoxysilane, le vinyl(triméthoxy)silane et le 2-(3-cyclohexényl)éthyltriméthoxysilane. Le vinyl(triméthoxy)silane convient particulièrement bien. Le solvant de la réaction entre le silane et le composé de formule $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xH_z$ est avantageusement un hydrocarbure aromatique, de préférence le toluène. La température à laquelle cette réaction est effectuée peut varier de la température ambiante jusqu'à la température d'ébullition du solvant utilisé, par exemple de 20 à 100 °C. La température préférée est la température ambiante.

Dans une sixième forme d'exécution du procédé selon l'invention, on met en oeuvre un métallocène neutre de formule $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xZ_z$, dont z est différent de 0 et Z est un radical hydrocarboné que l'on a préparé en faisant réagir un composé de formule $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xH_z$ avec une oléfine dans un solvant adéquat. Les composés de formule $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xH_z$ sont conformes à ceux utilisés dans la cinquième forme d'exécution. Les

oléfines utilisables dans cette forme d'exécution contiennent
avantageusement jusqu'à 20 atomes de carbone, de préférence
jusqu'à 12 atomes de carbone et peuvent être choisies parmi les
mono-oléfines telles que l'éthylène et le 3-éthyl-1-butène, les
5 dioléfines non conjuguées telles que le 1,5-hexadiène, les
dioléfines conjuguées telles que le 1,3-pentadiène et les
dioléfines alicycliques telles que le dicyclopentadiényle.
L'oléfine préférée est l'éthylène. Le solvant de la réaction
entre l'oléfine et le composé de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xH_z$ est
10 avantageusement un hydrocarbure aromatique, de préférence le
toluène. La température à laquelle cette réaction est effectuée
peut varier de la température ambiante jusqu'à la température
d'ébullition du solvant utilisé, par exemple de 20 à 100 °C. La
température préférée est la température ambiante.

15 Dans une septième forme d'exécution du procédé selon
l'invention, le système catalytique issu de la deuxième étape est
déposé sur un support minéral. A cet effet, on imprègne le
support minéral, éventuellement activé au préalable par tout
moyen connu, avec une solution du système catalytique. La
20 solution est de préférence celle obtenue dans la deuxième étape
du procédé selon l'invention. Le support minéral et les
conditions opératoires de l'imprégnation sont conformes à ce qui
a été décrit dans la troisième forme d'exécution du procédé selon
l'invention.

25 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des systèmes
catalytiques ioniques, éventuellement au départ de métallocènes
supportés et présente la particularité avantageuse d'éviter
l'emploi de métallocènes polyméthylés non halogénés, instables et
d'éliminer en outre la synthèse laborieuse de ces métallocènes.
30 Le procédé selon l'invention permet également de fabriquer des
systèmes catalytiques au départ d'hydrures de métallocènes de
formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xH_z$ dont z est différent de 0, qui sont en
général difficiles à manipuler à cause de leur caractère polymé-
rique et de la difficulté de les solubiliser économiquement.

35 Les systèmes catalytiques obtenus au moyen du procédé selon
l'invention peuvent être utilisés pour l'homopolymérisation et la

copolymérisation d'oléfines contenant jusqu'à 20 atomes de carbone par molécule. Les oléfines contiennent avantageusement de 2 à 12 atomes de carbone par molécule et sont par exemple choisies parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le
5 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, les 3- et 4-méthyl-1-pentènes, le 1-octène, le 3-éthyl-1-butène, le 1-heptène, le 3,4-diméthyl-1-hexène, le 4-butyl-1-octène, le 5-éthyl-1-décène et le 3,3-diméthyl-1-butène et les monomères vinyliques tels que le styrène et le chlorure de vinyle. Les systèmes catalytiques
10 selon l'invention trouvent une utilisation particulière dans la production d'homopolymères de l'éthylène et du propylène, ou de copolymères de l'éthylène et du propylène entre eux et/ou avec un ou plusieurs comonomères oléfiniquement insaturés et pouvant comprendre jusqu'à 8 atomes de carbone, par exemple le 1-butène,
15 le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, les 3- et 4-méthyl-1-pentènes et le 1-octène. Une ou plusieurs dioléfines comprenant de 4 à 18 atomes de carbone peuvent également être copolymérisées avec l'éthylène et le propylène. De préférence, les dioléfines sont choisies parmi les dioléfines aliphatiques
20 non conjuguées telles que le 4-vinylcyclohexène et le 1,5-hexadiène, les dioléfines alicycliques ayant un pont endocyclique telles que le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène et les dioléfines aliphatiques conjuguées telles que le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène.

25 Les systèmes catalytiques obtenus au moyen du procédé selon l'invention apparaissent particulièrement performants pour la fabrication d'homopolymères de l'éthylène et du propylène et de copolymères de l'éthylène ou du propylène contenant au moins 90 %, de préférence au moins 95 %, en poids d'éthylène ou de
30 propylène. Les comonomères préférés de l'éthylène sont le propylène, le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène et le 1,5-hexadiène et ceux du propylène sont l'éthylène, le 1,3-butadiène, le 1,5-hexadiène.

L'invention concerne également un procédé de (co)polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé organoaluminique de formule
35

générale $AlTT'T''$, dans laquelle T, T' et T'' désignent chacun un radical hydrocarboné pouvant éventuellement comprendre de l'oxygène, au moins un métallocène neutre dérivé d'un métal de transition et au moins un agent ionisant; selon l'invention, le métallocène neutre est sélectionné parmi les composés de formule

5 $(C_p)_a(C_{p'})_bMx_xZ_z$, dans laquelle :

- C_p désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle ou un dérivé substitué de ce radical
- $C_{p'}$ désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou
- 10 fluorényle ou un dérivé substitué de ce radical, ou un radical dérivé d'un élément choisi parmi les groupes VA et VIA du tableau périodique, les groupes C_p et $C_{p'}$ pouvant être liés par un pont covalent
- M désigne un métal de transition choisi parmi les groupes IIIB, IVB, VB et VIB du tableau périodique
- 15 - a, b, x et z désignent des nombres entiers tels que $(a + b + x + z) = m$, $x \geq 1$, $z \geq 0$ et a et/ou b $\neq 0$
- m désigne la valence du métal de transition M
- X désigne un halogène
- 20 - Z désigne un radical hydrocarboné pouvant éventuellement comprendre de l'oxygène ou un radical silyl de formule $(-R_t-Si-R'R''R''')$, où $0 \leq t \leq 1$
- R désigne un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement substitué
- 25 - R', R'' et R''' désignent chacun un halogène ou un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement substitué,

et on prépare un mélange du composé organoaluminique et du métallocène neutre dans au moins un diluant hydrocarboné, on met

30 l'oléfine en contact avec ce mélange et on y ajoute l'agent ionisant.

Dans le procédé de (co)polymérisation selon l'invention, le composé organoaluminique, le métallocène neutre, l'agent ionisant et le diluant hydrocarboné sont conformes à ceux utilisés dans le

35 procédé de préparation du système catalytique explicité plus haut. On utilise de préférence l'isobutane ou l'hexane comme

diluant hydrocarboné. L'isobutane convient particulièrement bien.

Dans le procédé de (co)polymérisation selon l'invention, l'oléfine est conforme à celle définie plus haut, qui est polymé-
5 risable en présence des systèmes catalytiques obtenus au moyen du procédé selon l'invention.

Dans le procédé de (co)polymérisation selon l'invention, la préparation du mélange du composé organoaluminique et du
10 métallocène neutre et l'ajout de l'agent ionisant sont réalisés respectivement comme dans la première et la deuxième étape du procédé de préparation du système catalytique précitées et sont caractérisés en ce qu'on les effectue dans le réacteur de polymérisation.

Dans une forme d'exécution particulière du procédé de
15 (co)polymérisation suivant l'invention, le métallocène neutre ou l'agent ionisant est déposé sur un support minéral. A cet effet, on imprègne le support minéral avec une solution du métallocène neutre (respectivement de l'agent ionisant) comme décrit dans la troisième (respectivement la quatrième) forme d'exécution du
20 procédé de préparation selon l'invention. Le support minéral est conforme à celui utilisé dans ces formes d'exécution.

Dans le procédé de (co)polymérisation suivant l'invention, la polymérisation peut être effectuée indifféremment en solution, en suspension ou en phase gazeuse et peut être réalisée en
25 continu ou en discontinu, par exemple en effectuant une prépolymérisation en suspension dans un premier réacteur suivie d'une polymérisation en phase gazeuse dans un second réacteur. Dans la (co)polymérisation on peut éventuellement mettre en oeuvre un régulateur du poids moléculaire tel que l'hydrogène.

Dans le cas d'une (co)polymérisation en suspension, celle-ci
30 est effectuée dans le diluant hydrocarboné utilisé dans la préparation du mélange du métallocène neutre et du composé organoaluminique et à une température telle qu'au moins 50 % (de préférence au moins 70 %) du (co)polymère formé y soit insoluble.
35 La température est généralement au moins égale à 20 °C, de préférence au moins 50 °C; elle est habituellement au maximum

égale à 200 °C, de préférence au maximum 100 °C. La pression partielle d'oléfine est le plus souvent au moins égale à la pression atmosphérique, de préférence $\geq 0,4$ MPa, par exemple $\geq 0,6$ MPa; cette pression est en général au maximum égale à 5 MPa, de préférence ≤ 2 MPa, par exemple $\leq 1,5$ MPa.

Dans le cas d'une (co)polymérisation en solution, celle-ci peut être réalisée dans le diluant hydrocarboné cité ci-dessus. La température opératoire dépend du diluant hydrocarboné utilisé et doit être supérieure à la température de dissolution du (co)polymère dans celui-ci, de sorte qu'au moins 50 % (de préférence au moins 70 %) du (co)polymère y soit dissous. Par ailleurs la température doit être suffisamment basse pour empêcher une dégradation thermique du (co)polymère et/ou du système catalytique. En général, la température optimale est de 100 à 200 °C. La pression partielle d'oléfine est le plus souvent au moins égale à la pression atmosphérique, de préférence $\geq 0,4$ MPa, par exemple $\geq 0,6$ MPa; cette pression est en général au maximum égale à 5 MPa, de préférence ≤ 2 MPa, par exemple $\leq 1,5$ MPa. En variante, la (co)polymérisation est effectuée en utilisant l'oléfine elle-même comme diluant hydrocarboné. Dans cette variante on peut utiliser une oléfine liquide dans les conditions normales de pression et de température, ou opérer sous une pression suffisante pour qu'une oléfine normalement gazeuse soit liquéfiée.

Dans le cas où la (co)polymérisation est effectuée en phase gazeuse, on met un courant gazeux comprenant l'oléfine en contact avec le système catalytique dans un lit fluidisé. Dès lors le débit du courant gazeux doit être suffisant pour maintenir le (co)polymère en fluidisation et dépend de la vitesse de formation de celui-ci et de la vitesse à laquelle le système catalytique est consommé. La pression partielle de l'oléfine peut être inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique, la pression partielle préférée variant de la pression atmosphérique à environ 7 MPa. En général, une pression de 0,2 à 5 MPa convient bien. Le choix de la température n'est pas critique, celle-ci est en général de 30 à 200 °C. On peut éventuellement utiliser un gaz de dilution, qui doit être inerte vis-à-vis du (co)polymère.

Une forme d'exécution particulière du procédé selon l'invention consiste à copolymériser au moins deux oléfines introduites simultanément ou en différé dans le réacteur de polymérisation, les deux oléfines étant de préférence introduites avant l'ajout de l'agent ionisant.

Le procédé de (co)polymérisation selon l'invention est particulièrement performant pour la fabrication d'homopolymères de l'éthylène et du propylène et de (co)polymères de l'éthylène et/ou du propylène.

Le procédé de (co)polymérisation présente également la particularité avantageuse d'augmenter l'activité de catalyseurs du type métallocène déposé sur un support à base d'alumoxane en traitant celui-ci avec un agent ionisant.

Le procédé de (co)polymérisation suivant l'invention permet l'obtention de (co)polymères présentant une teneur faible en impuretés métalliques provenant du système catalytique et une fraction faible en oligomères. En outre, le procédé de (co)polymérisation permet d'obtenir des (co)polymères présentant une large distribution en poids moléculaire.

L'invention concerne dès lors aussi des (co)polymères d'au moins une oléfine, présentant une teneur en oligomères au maximum égale à 0,5 % (généralement inférieure à 0,1 %) de son poids, une distribution de poids moléculaire ayant un rapport M_w/M_n de 2 à 10 et une teneur en métal de transition inférieure à 5 ppm en poids (généralement à 3 ppm), M_w et M_n désignant respectivement le poids moléculaire moyen en poids et le poids moléculaire moyen en nombre du (co)polymère produit. L'invention concerne en particulier des (co)polymères dérivés de l'éthylène et du propylène, notamment du polyéthylène et du polypropylène.

Les exemples dont la description suit, servent à illustrer l'invention. Dans le premier exemple on a fabriqué un système catalytique au moyen du procédé selon l'invention que l'on a ensuite utilisé pour la polymérisation d'éthylène. Dans les exemples 2 et 4 à 12, on a fabriqué, au moyen du procédé de (co)polymérisation selon l'invention, des homo- et copolymères de l'éthylène par un procédé en suspension (exemples 2 et 4 à 10) et

des homopolymères du propylène (exemples 11 et 12) par un procédé en solution. L'exemple 3 est donné à titre de comparaison et décrit la fabrication d'un système catalytique au moyen du procédé décrit dans le document EP-426638 et l'utilisation de
5 celui-ci dans la polymérisation de l'éthylène.

La signification des symboles utilisés dans ces exemples, les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesure de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

10 HLMI = indice de fluidité exprimé en fondu, mesuré sous une charge de 21,6 kg à 190 °C et exprimé en g/10 min suivant la norme ASTM D 1238.

FO = fraction en oligomères exprimée en gramme d'oligomères par kilo de (co)polymère et mesurée par extraction à l'hexane à sa température d'ébullition.

15 <M> = teneur en métal de transition M exprimée en ppm en poids et mesurée par diffraction des rayons X.

M_w/M_n = rapport entre le poids moléculaire moyen en poids et le poids moléculaire moyen en nombre mesuré par chromatographie d'exclusion stérique réalisée dans le
20 1,2,4-trichlorobenzène à 135 °C sur un chromatographe WATERS type 150 C.

Exemple 1 (conforme à l'invention) : fabrication d'un système catalytique et homopolymérisation de l'éthylène au moyen de celui-ci

25 (a) Préparation du système catalytique

On a mélangé 10 ml de toluène avec 5 ml d'une solution de 18 mg d'éthylènebis(indényl)dichlorozirconium dans 25 ml de toluène. On y a ajouté 3 ml d'une solution de 40 g de triéthylaluminium dans un litre d'hexane. Ensuite, on y a
30 introduit 5 ml d'une solution de 30,5 mg de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 15 ml de toluène.

(b) Homopolymérisation de l'éthylène

On a introduit dans un réacteur de trois litres, muni d'un agitateur, 1 l d'isobutane et 7 ml de la solution obtenue en (a)
35 que l'on avait préparée 67 minutes auparavant. La température a été amenée à 40 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à

une pression partielle de 1 MPa. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 23 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 78 g de polyéthylène ont été recueillis.

5 Exemple 2 (conforme à l'invention) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène de zirconium

On a introduit dans un réacteur de trois litres, muni d'un agitateur, 1 ml d'une solution de 0,098 mmol d'éthylènebis-(indényle)dichlorozirconium dans 50 ml de toluène et 1 ml d'une
10 solution de 40 g/l de triéthylaluminium. Ensuite, on y a ajouté 1 l d'isobutane. La température a été amenée à 40 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à une pression partielle de 1 MPa. 1 ml d'une solution de 0,0021 mmol de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 10 ml de toluène a
15 été injecté dans le réacteur. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 45 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 174 g de polyéthylène ont été recueillis. Le polymère obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

20 HLMI = 2,5
FO = 0
<Zr> < 3
 $M_w/M_n = 7,1$.

25 Exemple 3 (donné à titre de comparaison) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène de zirconium

Dans cet exemple, non conforme à l'invention, on a interverti l'ordre d'introduction de l'agent ionisant et du composé organoaluminique dans le réacteur.

On a préparé un mélange à température ambiante de 8 ml d'une
30 solution de 0,098 mmol d'éthylènebis(indényle)dichlorozirconium dans 50 ml de toluène et de 8 ml d'une solution de 0,0048 mmol de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 25 ml de toluène. Après 5 minutes on a introduit 1 ml de ce mélange dans un réacteur de trois litres que l'on a au préalable
35 a) alimenté d'un l d'hexane et d'un ml d'une solution de 40 g/l de triéthylaluminium,

b) chauffé à 40 °C et

c) alimenté en éthylène à une pression partielle de 1 MPa.

La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 45
5 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 42 g de polyéthylène ont été recueillis. Ensuite, les mêmes opérations ont été répétées avec la modification suivante : on a attendu 4 heures et 20 minutes au lieu de 5 minutes avant d'introduire le mélange métallocène de zirconium-agent ionisant dans le réacteur.
10 Après 45 minutes de polymérisation, on a recueilli à peine 2 g de polyéthylène.

Une comparaison des résultats de l'exemple 2 avec ceux de l'exemple 1 font apparaître l'importance de l'ordre d'introduction des réactifs et le progrès apporté par l'invention pour ce qui concerne la productivité du procédé de polymérisation.
15 Exemple 4 (conforme à l'invention) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène d'hafnium

On a introduit dans un réacteur de trois litres, muni d'un agitateur, 1 l d'hexane, 0,20 ml d'une solution de 0,128 mmol
20 d'éthylènebis(indényle)dichlorohafnium dans 50 ml de toluène et 3 ml d'une solution de 40 g/l de triéthylaluminium. La température a été amenée à 40 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à une pression partielle de 1 MPa. On a injecté dans le réacteur 0,20 ml d'une solution de 0,094 mmol de
25 tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 50 ml de toluène. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 5 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 6 g de polyéthylène ont été recueillis.

30 Exemple 5 (conforme à l'invention) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène de titane

On a introduit dans un réacteur de trois litres, muni d'un agitateur, 1 l d'hexane, 0,5 ml d'une solution de 0,146 mmol de bis(pentaméthylcyclopentadiényle)dichlorotitane dans 50 ml de
35 toluène et 3 ml d'une solution de 40 g/l de triéthylaluminium. La température a été amenée à 40 °C. Puis on a alimenté le

réacteur en éthylène à une pression partielle de 1 MPa. On a injecté dans le réacteur 0,74 ml d'une solution de 0,094 mmol de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 50 ml de toluène. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 60 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 5 g de polyéthylène ont été recueillis.

Exemple 6 (conforme à l'invention) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène de zirconium comprenant un radical silyl

(a) Préparation du métallocène de zirconium comprenant un radical silyl

On a mis 1,919 mmol de bis(cyclopentadiényl)chlorohydrure de zirconium en suspension dans 54 ml de toluène que l'on a ensuite fait réagir à température ambiante avec 1,750 mmol de vinyl-triméthoxysilane.

(b) Polymérisation de l'éthylène

1 ml de la solution obtenue en (a) a été introduit dans un réacteur de trois litres, muni d'un agitateur, auquel on a également ajouté 1 l d'hexane et 3 ml d'une solution de 40 g/l de triéthylaluminium. La température a été amenée à 40 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à une pression partielle de 1 MPa. 1 ml d'une solution de 0,094 mmol de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 50 ml de toluène a été injecté dans le réacteur. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 106 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 31 g de polyéthylène ont été recueillis. Le polymère obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

HLMI < 0,1
FO = 0
<Zr> < 3
 $M_w/M_n = 10.$

Exemple 7 (conforme à l'invention) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène de zirconium supporté

(a) Activation du support :

On a calciné 3,36 g de silice à 815 °C pendant 16 heures sous air sec et pendant 4 heures sous azote. On a mis la silice
5 activée en suspension dans 80 ml d'hexane que l'on a ensuite traitée avec 4 ml de triisobutylaluminium pendant 2 heures à 50 °C et pendant 10 heures à la température ambiante. Après évaporation de l'hexane, le solide obtenu a été séché sous vide
10 et ensuite mis en suspension dans 70 ml de toluène.

(b) Imprégnation du support :

On a dissous 83,3 mg d'éthylènebis(indényl)dichlorozirconium dans 50 ml de toluène et on a ajouté la solution ainsi obtenue à la suspension obtenue en (a). Ce mélange a été agité pendant 5
15 heures à la température ambiante. Ensuite, après sédimentation du solide, on a écarté le liquide surnageant et lavé le solide avec du toluène et de l'hexane. Le solide obtenu présentait une teneur en zirconium de 0,08 % en poids.

(c) Polymérisation de l'éthylène :

On a introduit dans un réacteur de trois litres et muni d'un agitateur, 57 mg du solide obtenu en (b) et 1 ml d'une solution de 40 g/l de triéthylaluminium. Ensuite, on y a ajouté 1 l d'isobutane. La température a été amenée à 40 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à une pression partielle de
25 1 MPa. On a injecté dans le réacteur 2,5 ml d'une solution de 0,0021 mmol de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphényl-carbénium dans 10 ml de toluène. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 60 minutes, le réacteur a été refroidi et
30 dégazé. 82 g de polyéthylène ont été recueillis. Le polymère obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

HLMI = 5,1

FO = 0,4

<Zr> < 3.

Exemple 8 (conforme à l'invention) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène de zirconium comprenant un radical silyl, supporté

(a) Préparation du métallocène de zirconium comprenant un radical silyl :

5

On a mis 283,6 mg de bis(cyclopentadiényl)monochlorohydrure de zirconium en suspension dans 50 ml de toluène, à laquelle on a ajouté 0,17 ml de vinyltriméthoxysilane. Le mélange a été agité pendant 5 heures jusqu'à l'obtention d'une solution.

10 (b) Activation du support :

On a calciné 2,27 g de silice à 815 °C pendant 16 heures sous air sec et pendant 4 heures sous azote. On a mis la silice activée en suspension dans 80 ml d'hexane et on a ensuite traité la solution obtenue avec 4 ml de triisobutylaluminium pendant 2 heures à 50 °C et pendant 10 heures à la température ambiante. Après évaporation de l'hexane, le solide obtenu a été séché sous vide et ensuite mis en suspension dans 40 ml de toluène.

15

(c) Imprégnation du support :

40 ml de la solution obtenue en (a) ont été ajoutés à la suspension obtenue en (b). Ce mélange a été agité pendant 3 heures à 50 °C. Après sédimentation du solide, on a écarté le liquide surnageant et lavé le solide avec du toluène. Le solide obtenu présentait une teneur en zirconium de 0,3 % en poids.

20

(d) Polymérisation de l'éthylène :

On a introduit dans un réacteur de trois litres et muni d'un agitateur, 27 mg du solide obtenu en (c), 1 l d'hexane et 1 ml d'une solution de 40 g/l de triéthylaluminium. La température a été amenée à 40 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à une pression partielle de 1 MPa. On a injecté dans le réacteur 1,5 ml d'une solution de 0,0048 mmol de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 25 ml de toluène. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. Après 15 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 30 g de polyéthylène ont été recueillis.

25

30

35

Exemple 9 (conforme à l'invention) : homopolymérisation de l'éthylène en présence d'un métallocène de zirconium comprenant un radical silyl, déposé sur un support traité avec un alumoxane

(a) Activation du support :

5 On a calciné 6,61 g de silice à 815 °C pendant 16 heures sous air sec, pendant 4 heures sous azote et pendant 4 heures à 120 °C sous vide. On a mis la silice activée en suspension dans 40 ml de toluène.

(b) Traitement du support avec l'alumoxane :

10 On a traité la suspension obtenue en (a) avec 15 ml d'une solution de 30 % en poids de méthylalumoxane sous agitation pendant 4 heures à 50 °C. Après évaporation du toluène, le solide obtenu a été lavé avec du toluène et ensuite mis en suspension dans 50 ml de toluène.

15 (c) Préparation du métallocène de zirconium comprenant un radical silyl :

On a mis 128,9 mg de bis(cyclopentadiényl)monochlorohydrure de zirconium en suspension dans 50 ml de toluène, à laquelle on a ajouté 0,07 ml de vinyltriméthoxysilane. Le mélange a été agité
20 pendant 5 heures jusqu'à l'obtention d'une solution.

(d) Imprégnation du support traité :

La suspension obtenue en (a) et la solution obtenue en (c) ont été mélangées et agitées pendant 3 heures à 50 °C. Après
25 sédimentation du solide, on a écarté le liquide surnageant et lavé le solide avec du toluène. Le solide obtenu présentait une teneur en zirconium de 0,38 % en poids.

(e) Polymérisation de l'éthylène :

On a introduit dans un réacteur de trois litres et muni d'un agitateur, 1 ml d'une solution de 0,334 M de triméthylaluminium
30 et 1 l d'isobutane. La température a été amenée à 60 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à une pression partielle de 1 MPa. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes pendant la durée de la polymérisation. On a injecté dans le réacteur 68 mg du solide obtenu en (d). Après
35 20 minutes, on y a introduit 1 ml d'une solution de 29,4 mg de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans

15 ml de toluène. Après 60 minutes (ce qui correspond à une durée de polymérisation totale de 80 minutes), le réacteur a été refroidi et dégazé. 76 g de polyéthylène ont été recueillis.

Exemple 10 (conforme à l'invention) : copolymérisation de

5 l'éthylène avec du 1,5-hexadiène en présence d'un métallocène de zirconium

On a introduit dans un réacteur de trois litres et muni d'un agitateur, 0,4 ml d'une solution de 21,7 mg d'éthylène-(bisindényl)dichlorozirconium dans 25 ml de toluène et 0,5 ml
10 d'une solution de 100 g/l de triéthylaluminium. Puis on y a introduit 2,5 ml de 1,5-hexadiène et 1 l d'isobutane. La température a été amenée à 50 °C. Puis on a alimenté le réacteur en éthylène à une pression partielle de 1 MPa. La pression d'éthylène et la température ont été maintenues constantes
15 pendant la durée de la polymérisation. On a injecté dans le réacteur 0,4 ml d'une solution de 23,3 mg de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 10 ml de toluène. Après 45 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 112 g de copolymère ont été recueillis. Le copolymère obtenu présentait
20 les caractéristiques suivantes :

$$\text{HLMI} < 0,1$$

$$\text{FO} = 0$$

$$\langle \text{Zr} \rangle < 3$$

$$M_w/M_n = 10.$$

25 Exemple 11 (conforme à l'invention) : homopolymérisation du propylène en présence d'un métallocène de zirconium

On a introduit dans un réacteur de 5 litres et muni d'un agitateur, 1 ml d'une solution de 40 g/l de triéthylaluminium et 4 ml d'une solution d'éthylène(bisindényl)dichlorozirconium dans
30 du toluène (0,0017 mmol/ml). On y a ajouté 3 litres de propylène à la température ambiante et 4 ml d'une solution de tétrakis-(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium (0,00215 mmol/ml). La température a été amenée à 70 °C. Pendant la polymérisation, le réacteur n'a pas été alimenté en propylène.
35 Après 60 minutes le réacteur a été refroidi et dégazé. 655 g de polypropylène ont été recueillis.

Exemple 12 (conforme à l'invention) : homopolymérisation du propylène en présence d'un métallocène de zirconium obtenu au départ d'un agent ionisant supporté

(a) Activation du support :

5 On a calciné 1,64 g de silice à 815 °C pendant 16 heures sous air sec, pendant 4 heures sous azote et pendant 4 heures à 120 °C sous vide. On a mis la silice activée en suspension dans 20 ml de toluène.

(b) Imprégnation du support :

10 On a dissous 32,0 mg de tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium dans 20 ml de toluène. On a ajouté la solution ainsi obtenue à la suspension obtenue en (a) et on a évaporé le toluène sous vide.

(c) Polymérisation du propylène :

15 On a introduit dans un réacteur de trois litres et muni d'un agitateur, 1 ml d'une solution de triéthylaluminium (1 M), 4 ml d'une solution de 20,1 mg d'éthylènebis(indényle)dichlorozirconium dans 25 ml de toluène et 2 litres de propylène liquide. On y a ajouté 432 mg du solide obtenu en (b). La température a été
20 amenée à 50 °C. Après 60 minutes, le réacteur a été refroidi et dégazé. 33,5 g de polypropylène ont été recueillis.

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

- 1 - Procédé de préparation d'un système catalytique selon lequel on met en oeuvre au moins un composé organoaluminique de formule générale $AlT'T''$, dans laquelle T, T' et T'' désignent
- 5 chacun un radical hydrocarboné pouvant éventuellement comprendre de l'oxygène, au moins un métallocène neutre dérivé d'un métal de transition et au moins un agent ionisant, caractérisé en ce qu'on sélectionne le métallocène neutre parmi les composés de formules $(C_p)_a(C_p')_bMX_xZ_z$, dans laquelle :
- 10 - C_p désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle ou un dérivé substitué de ce radical
- C_p' désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle ou un dérivé substitué de ce radical, ou un radical dérivé d'un élément choisi parmi les groupes VA et VIA du
- 15 tableau périodique, les groupes C_p et C_p' pouvant être liés par un pont covalent
- M désigne un métal de transition choisi parmi les groupes IIIB, IVB, VB et VIB du tableau périodique
- a, b, x et z désignent des nombres entiers tels que
- 20 $(a + b + x + z) = m$, $x \geq 1$, $z \geq 0$ et a et/ou b $\neq 0$
- m désigne la valence du métal de transition M
- X désigne un halogène
- Z désigne un radical hydrocarboné pouvant éventuellement comprendre de l'oxygène ou un radical silyl de formule
- 25 $(-R_t-Si-R'R''R''')$, où $0 \leq t \leq 1$
- R désigne un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement substitué
- R', R'' et R''' désignent chacun un halogène ou un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement
- 30 substitué,
- et en ce que, dans une première étape, on prépare un mélange du composé organoaluminique et du métallocène neutre dans au moins un diluant hydrocarboné et, dans une deuxième étape, on y ajoute l'agent ionisant.

- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les radicaux hydrocarbonés sont choisis parmi les groupes alkyle, alkényle, aryle et alkoxy, éventuellement substitués, contenant jusqu'à 20 atomes de carbone.
- 5 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal de transition est le zirconium.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métallocène neutre est mis en oeuvre sous forme d'une solution dans un hydrocarbure aromatique.
- 10 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent ionisant est mis en oeuvre sous forme d'une solution dans un hydrocarbure aromatique.
- 6 - Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique est le toluène.
- 15 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé organoaluminique, le métallocène neutre et l'agent ionisant sont mis en oeuvre en quantités telles que le rapport molaire de l'agent ionisant au métallocène neutre soit de 0,1 à 10 et le rapport molaire du composé organo-
- 20 aluminique au métallocène neutre soit au moins égal à 10.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent ionisant est sélectionné parmi le tétrakis(pentafluorophényl)borate de triphénylcarbénium et le tri(pentafluorophényl)bore.
- 25 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé organoaluminique est choisi parmi le triéthylaluminium et le triisobutylaluminium.
- 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans le cas où z est différent de 0 et
- 30 où Z est un radical silyl de formule $(-R_t-Si-R'R''R''')$, le métallocène neutre est préparé en faisant réagir un composé de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xH_z$ avec un silane dans un solvant.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le silane est choisi parmi les alkénylsilanes non chlorés.

12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le silane est le vinyl(triméthoxy)silane.

5 13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans le cas où z est différent de 0 et où Z est un radical hydrocarboné, le métallocène neutre est préparé en faisant réagir un composé de formule $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xH_z$ avec une oléfine dans un solvant.

10 14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'oléfine est l'éthylène.

15 15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le métallocène neutre et/ou l'agent ionisant sont déposés sur un support minéral.

16 16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le support minéral est traité avec une solution d'alumoxane.

17 - Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le support minéral est sélectionné parmi la silice, l'alumine et le chlorure de magnésium.

20 18 - Procédé de (co)polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé organoaluminique de formule générale $AlTT'T''$, dans laquelle T, T' et T'' désignent chacun un radical hydrocarboné pouvant éventuellement comprendre de l'oxygène, au moins un métallocène neutre dérivé d'un métal de transition et au moins un agent

25 ionisant, caractérisé en ce qu'on sélectionne le métallocène neutre parmi les composés de formules $(C_p)_a(C_{p'})_bMX_xZ_z$, dans laquelle :

- C_p désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle
- 30 ou un dérivé substitué de ce radical
- $C_{p'}$ désigne un radical cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle ou un dérivé substitué de ce radical, ou un radical

dérivé d'un élément choisi parmi les groupes VA et VIA du tableau périodique, les groupes C_p et $C_{p'}$ pouvant être liés par un pont covalent

- 5 - M désigne un métal de transition choisi parmi les groupes IIIB, IVB, VB et VIB du tableau périodique
- a, b, x et z désignent des nombres entiers tels que $(a + b + x + z) = m$, $x \geq 1$, $z \geq 0$ et a et/ou b $\neq 0$
- m désigne la valence du métal de transition M
- X désigne un halogène
- 10 - Z désigne un radical hydrocarboné pouvant éventuellement comprendre de l'oxygène ou un radical silyl de formule $(-R_t-Si-R'R''R''')$, où $0 \leq t \leq 1$
- R désigne un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement substitué
- 15 - R', R'' et R''' désignent chacun un halogène ou un groupe alkyle, alkényle, aryle, alkoxy ou cycloalkyle éventuellement substitué,

et en ce qu'on prépare un mélange du composé organoaluminique et du métallocène neutre dans au moins un diluant hydrocarboné, on met l'oléfine en contact avec ce mélange et on y ajoute l'agent ionisant.

20

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le diluant hydrocarboné est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques.

25 20 - Procédé selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que le composé organoaluminique et le métallocène neutre sont mis en oeuvre en quantités telles que le rapport molaire du composé organoaluminique au métallocène neutre soit au moins égal à 100.

30 21 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que le métallocène neutre ou l'agent ionisant est déposé sur un support minéral.

22 - Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le support minéral est traité avec une solution d'alumoxane.

23 - Procédé selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que l'oxyde minéral est de la silice, de l'alumine ou du chlorure de magnésium.

5 24 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que, dans le cas où z est différent de 0 et où Z est un radical silyl de formule $(-R_t-Si-R'R''R''')$, le métallocène neutre est préparé en faisant réagir un composé de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xH_z$ avec un silane dans un solvant.

10 25 - Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le silane est choisi parmi les alkénysilanes non chlorés.

26 - Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le silane est le vinyl(triméthoxy)silane.

15 27 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que, dans le cas où z est différent de 0 et où Z est un radical hydrocarboné, le métallocène neutre est préparé en faisant réagir un composé de formule $(C_p)_a(C_p')_bMX_xH_z$ avec une oléfine dans un solvant.

28 - Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que l'oléfine est l'éthylène.

20 29 - (Co)polymère d'au moins une oléfine présentant une teneur en oligomères au maximum égale à 0,5 % de son poids, une distribution de poids moléculaire ayant un rapport M_w/M_n de 2 à 10 et une teneur en métal de transition inférieure à 5 ppm en poids.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9200526
BO 3642

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	WO-A-9 201 723 (MITSUI TOATSU CHEMICALS)	1-9, 13-14, 16,18	C08F10/00 C08F4/647
E	& EP-A-0 500 944 2 Septembre 1992 * revendications 1,2,5,13-15 * * page 3, ligne 24 - ligne 31 * * page 3, ligne 48 - page 6, ligne 7 * * page 7, ligne 6 - ligne 19 * * page 7, ligne 30 - page 8, ligne 27 * * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 1 * * page 10, ligne 36 - page 11, ligne 2 * * page 11, ligne 11 - page 12, ligne 13 * * page 13, ligne 21 - ligne 28 * * exemples 1,2,4,16,23 * -----	1 16,18 4,5 2-9,13, 14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08F
		Date d'achèvement de la recherche 25 JANVIER 1993	Examinateur FISCHER B.R.
<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 : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date 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 (P0449)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9200526
BO 3642

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 25/01/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9201723	06-02-92	EP-A- 0500944	02-09-92
		CA-A- 2066247	25-01-92

EPO FORM P0663

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82