

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.04.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.10.02 Bulletin 02/44.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ATOFINA Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : BORTOLUSSI FREDERIC, BOISSON
CHRISTOPHE, SPITZ ROGER, MALINGE JEAN et
BROYER JEAN PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

⑤④ **COMPOSANTE CATALYTIQUE SOLIDE DE TYPE METALLOCENE ET SON PROCEDE D'OBTENTION.**

⑤⑦ L'invention décrit une composante catalytique solide
comprenant un métallo-cène dont au moins un premier li-
gand comporte un groupe cyclopentadiényle chimiquement
lié par un groupe méthyle à un support constitué d'un com-
posé inorganique poreux. Elle décrit également un procédé
de préparation d'une telle composante catalytique solide.

Application à la polymérisation et copolymérisation
d'oléfines.

FR 2 824 066 - A1



5 **COMPOSANTE CATALYTIQUE SOLIDE DE TYPE METALLOCENE**
 ET SON PROCEDE D'OBTENTION

10 Domaine de l'invention

L'invention concerne de nouveaux catalyseurs métallocènes, en particulier pour la catalyse hétérogène et leur procédé de préparation.

La polymérisation des oléfines en présence de catalyseurs de type métallocène a principalement été décrite en phase homogène. Dans ce type de polymérisation, le catalyseur, l'oléfine à polymériser et la polyoléfine synthétisée sont présents dans
15 une même phase liquide, laquelle fait généralement intervenir un solvant.

Cependant, ces catalyseurs ne sont pas adaptés aux procédés de polymérisation en phase hétérogène tels que la polymérisation en suspension ou en phase gazeuse. Ces procédés présentent un grand nombre d'avantages dont notamment l'obtention
20 d'un polymère sous forme de granulé d'une distribution déterminée de taille de particules.

Arrière-plan technologique

Les catalyseurs métallocènes peuvent être rendus hétérogènes par imprégnation
25 d'un support solide poreux avec des espèces organométalliques. Ainsi, EP 2 067 94 enseigne l'imprégnation simultanée ou subséquente d'une silice par un MAO et un métallocène. Ces composés sont alors adsorbés sur le support. Cependant, on observe une désorption aisée des espèces actives du support lors de leur mise en œuvre. Ce type de catalyseurs conduit alors à des problèmes d'encrassement des réacteurs de
30 polymérisation. En outre, on constate un résultat de polymérisation inhomogène. Pour pallier cet inconvénient, une solution consiste à greffer chimiquement l'espèce organométallique sur le support.

Plusieurs voies sont possibles pour obtenir ce type de catalyseur.

Une voie consiste en la construction élémentaire sur un support inorganique: on
35 construit étape par étape le catalyseur sur un support. Le greffage sur le support se fait soit par l'intermédiaire des ligands cène, soit par l'intermédiaire d'un substituant du pont du complexe métallocène.

Ainsi, Soga et al. décrivent (*Macromol. Symp.* 1995, 89, 249-258) un procédé comprenant un traitement thermique puis la modification chimique de la silice pour introduire un groupe intermédiaire. La fixation des ligands cènes se fait ensuite par l'intermédiaire de leurs équivalents lithiés. Ces catalyseurs sont malheureusement
5 très peu actifs. De plus, la nature des sites actifs obtenus n'est pas bien définie. Il semblerait que deux types d'espèces greffés sur la silice coexistent : une espèce monopontée et une espèce bipontée, rigidement liée sur le support.

EP 0 821 009 propose la construction d'un métallocène sur un support traité au butyl-lithium par l'intermédiaire constituée d'un cyclopentadiényle d'éthyle comme
10 chaîne d'ancrage.

Le brevet US 5,846,895 décrit la synthèse de catalyseurs possédant un ligand greffé sur le support par un substituant du ligand, le second ligand étant « libre » vis-à-vis de la surface. Le ligand cyclopentadiényle (Cp) est toujours lié au silane avant d'être greffé sur le support. L'activité du catalyseur reste cependant largement inférieure à celle du catalyseur homogène équivalent.
15

Une deuxième voie consiste à greffer un catalyseur présynthétisé : on fait réagir sur un support inorganique un catalyseur métallocène déjà synthétisé par l'intermédiaire d'un substituant présent sur l'un de ses ligands cènes. Le greffage se fait en une seule étape.

Cette voie présente un certain nombre d'avantages dont celui d'une bonne définition de la structure du métallocène. Le support est en général traité au préalable chimiquement pour augmenter sa réactivité vis-à-vis du substituant du ligand cène ce qui va permettre d'augmenter l'efficacité du greffage. Aussi, bien que ce procédé ne comprenne qu'une étape, il reste nécessaire de réaliser les nombreuses étapes de
20 synthèse et de purification du catalyseur présynthétisé. Enfin, il y a un risque d'obtenir plusieurs espèces différentes, résultant de la réaction de différents sites du catalyseur présynthétisé avec le support. Les brevets US 5 202 398 et US 5 824 620 décrivent un catalyseur supporté obtenu par réaction directe d'un métallocène fonctionnalisé avec le support. Un système catalytique obtenu par hétérogénéisation
25 d'un métallocène par un groupe -OSiR₃ sur un support est également décrit dans EP 0 839 836. Cependant, cette approche présente l'inconvénient d'exiger la synthèse au préalable du métallocène fonctionnalisé et de réduire la versatilité de la synthèse de catalyseurs pour les différents besoins de l'industrie des polyoléfines.

Une troisième voie d'obtention de composantes catalytiques solides enfin
35 constitue la construction élémentaire sur un support organique: la synthèse du catalyseur se fait soit sur un polymère déjà synthétisé, le polystyrène par exemple, soit sur un polysiloxane qui contient des ligands cènes.

Toutefois, et quelles que soient les méthodes employées, on obtient généralement des catalyseurs peu actifs.

Résumé de l'invention

5 L'invention a comme but de proposer une composante catalytique solide de type métallocène ne présentant pas les inconvénients décrits ci-dessus et notamment ayant une activité élevée.

Un premier objet de l'invention est une composante catalytique solide de type métallocène comportant un groupe cyclopentadiényle chimiquement lié par un
10 groupe méthyle à un support constitué d'un composé inorganique poreux.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé inorganique poreux est une silice.

Selon un autre mode de réalisation, le métallocène comprend un métal choisi parmi le titane, le vanadium, le hafnium, le zirconium et le chrome, de préférence le
15 zirconium.

Selon encore un autre mode de réalisation, le groupe méthyle liant chimiquement le premier ligand comportant un groupe cyclopentadiényle au support est substitué par deux groupes méthyle ou phényle.

De préférence, le métallocène comprend en outre un deuxième ligand.

20 Selon un mode de réalisation, ce deuxième ligand comporte un groupe cyclopentadiène.

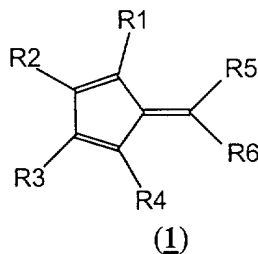
Selon un autre mode de réalisation, le deuxième ligand comporte un groupe amidure substitué ou non ou un groupe alcoolate.

Selon un mode de réalisation, le premier et le deuxième ligand sont liés entre
25 eux par un groupe pontant.

De préférence, le groupe pontant est un groupe diméthylsilane.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un métallocène chimiquement lié à un solide comprenant les étapes de :

- 30 (a) provision d'un support comportant des fonctions susceptibles de réagir avec un composé fulvène ;
(b) réaction avec un composé fulvène selon la formule (1)

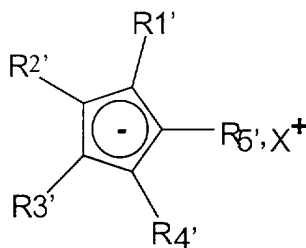


dans laquelle R1 à R6 peuvent être un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques, pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés;

- (c) pour l'obtention d'un dérivé cyclopentadiényle lié au support solide par un pont méthyle, réaction du produit obtenu à l'étape (c) avec un composé de métal de transition selon la formule ML_x , dans laquelle M est un métal de transition choisi parmi les éléments des groupes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 de la classification périodique des éléments et les lanthanides, L est un halogène, un hydrogène, un alkyle, un aryle, un alkoxy ou un amidure et x est un nombre entier correspondant à la valence du métal M.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre l'étape de :

- (d) réaction du produit de l'étape (c) avec un composé selon la formule (4) :



15

(4)

dans laquelle R1' à R5' représentent un atome d'hydrogène ou des groupes alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques, pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés, et X est un alcalin.

20

Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend en outre l'étape d'activation du produit de l'étape (d) avec un cocatalyseur.

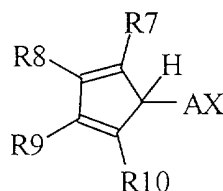
De préférence, le cocatalyseur est choisi parmi le méthylaluminiumoxane ou les systèmes $B(C_6F_5)_3$ / triisobutylaluminium et $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ / triisobutylaluminium.

25

Selon un mode de réalisation, avant l'étape (c), le produit de l'étape (b) est réagi avec un composé porteur d'un groupe difonctionnel puis le produit ainsi obtenu est soumis à une déprotonation.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé porteur d'un groupe pontant A répond à la de formule (6):

30



(6)

dans laquelle A est un groupe difonctionnel ; X est un halogène, et R7 à R10 représentent un atome d'hydrogène ou des groupes alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques, pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturé.

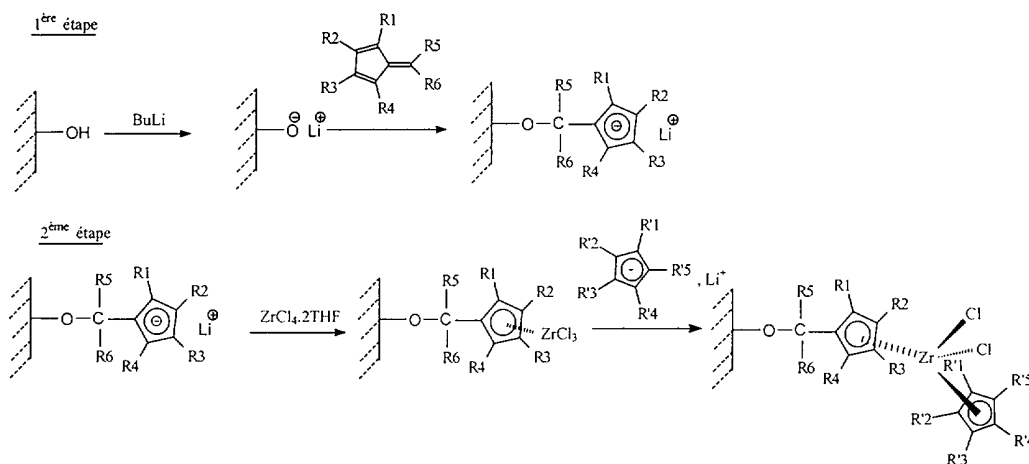
L'invention a également comme objet une composante catalytique solide susceptible d'être obtenue par ce procédé.

L'invention a enfin comme objet un procédé de polymérisation ou de copolymérisation en suspension ou en phase gazeuse d'au moins une oléfine en présence de la composante catalytique selon l'invention.

La composante catalytique solide selon l'invention présente une forte activité en polymérisation ou copolymérisation d'au moins une oléfine telle que l'éthylène ou le propylène. La composante catalytique solide selon l'invention peut mener à des polymères ou copolymères de forte masse molaire, par exemple dont la masse molaire moyenne en poids est supérieure à 100 000 et dont la polymolécularité est faible, par exemple inférieure à 2,5.

20 Description détaillée de l'invention

Les composantes de catalyseurs solides selon l'invention sont obtenues selon le procédé de préparation suivant.



25 Schéma 1 : Procédé de préparation selon un mode de réalisation préféré

1^{ère} étape : greffage chimique d'un ligand de structure cyclopentadienyle sur le support solide

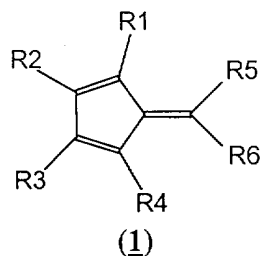
Le support utilisé pour la préparation de la composante catalytique solide selon l'invention est finement divisé et présente des fonctions ayant une réactivité élevée vis-à-vis des réactifs mis en œuvre. Un support inorganique porteur de fonction hydroxyle est choisi de préférence. Parmi ceux-ci, on peut citer les oxydes minéraux tels que l'alumine, la silice ou leurs mélanges.

Le support comprend de préférence des pores de diamètre allant de 7,5 à 30 nm. Sa porosité est de préférence de 1 à 4 cm³/g. Avantagement, le support présente une surface allant de 100 à 600 m²/g. Généralement, le support présente un diamètre moyen de taille de particules allant de 10 à 100 μm. Le support présente de préférence à sa surface de 0,5 à 10, et de manière encore préférée 1 à 8 groupements hydroxyles par nm².

Ce support peut être de nature diverse. Suivant sa nature, son état d'hydratation et son aptitude à retenir l'eau, on peut être amené à lui faire subir des traitements de déshydratation jusqu'à l'obtention de la teneur en groupes hydroxyles souhaitée en surface. Par exemple, si le support est une silice, la silice peut être chauffée entre 100 et 1000°C et de préférence entre 140 et 800°C sous balayage d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon, à la pression atmosphérique ou de préférence sous vide, par exemple de pression absolue 1.10⁻² mbar, pendant par exemple au moins 60 minutes. Pour ce traitement thermique, la silice peut être mélangée par exemple à du NH₄Cl de façon à accélérer la déshydratation.

Le support est en outre de préférence activé avant sa mise en œuvre. Dans le cas où il s'agit d'un support comportant des fonctions hydroxyle, l'activation peut être réalisée par exemple par réaction avec un alkyl lithien RX ou X = Li⁺ et R est un groupement alkyl. De préférence, R est un alkyl en C2 à C6, encore plus préféré R est butyle.

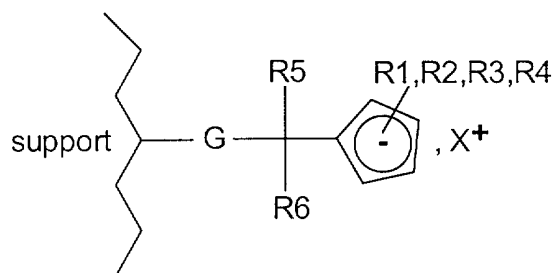
Le cas échéant après traitement préalable d'activation du support, on procède au greffage chimique sur le support par réaction de la fonction réactive avec un fulvéne substitué selon la formule (1),



dans laquelle R1 à R6 peuvent être un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés. Avantageusement, R5 et R6 sont méthyle ou phényle.

5 De préférence, le support activé est suspendu dans un solvant inerte tel que choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane ou l'heptane, les hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène, le cumène, le cymène, les hydrocarbures alicycliques comme le cyclopentane, le cyclooctane, le méthylcyclopentane, le méthylcyclohexane, les éthers comme le diéthyléther, le tétrahydro-
10 furane, sous une atmosphère d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon. Le dérivé du fulvène (**1**) est ajouté en une quantité comprise entre 0,01 et 100, et va de préférence de 0,5 à 2. La suspension obtenue est alors agitée à une température comprise entre la température ambiante et le point d'ébullition du solvant utilisé, de préférence à une température comprise entre 40 et 110°C.

15 On obtient alors un dérivé cyclopentadiényle greffé sur le support par un pont – [C(R5,R6)]– selon la formule (**2**):



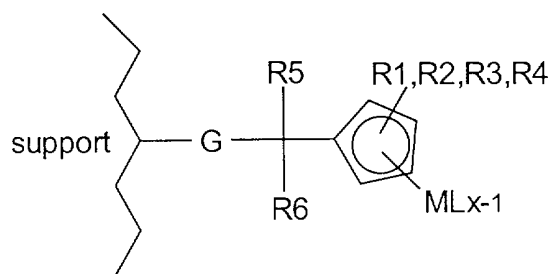
20 dans laquelle G est le groupe fonctionnel réactif du support, de préférence un hydroxyle déprotoné, X est un alcalin, de préférence le lithium, et R1 à R6 ont la même signification que dans la formule (**1**).

2^{ème} étape : génération de l'espèce organométallique liée chimiquement à la surface

25 Selon une voie **a**, on aboutit à un composé non ponté (**5**), alors que la voie **b** donne accès au composé ponté (**5'**).

Voie a

30 Un dérivé de métal de transition ML_x réagit avec le support modifié (**2**). Le produit obtenu a une structure selon la formule (**3**)



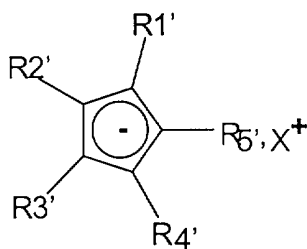
dans laquelle M est un métal de transition choisi parmi les éléments des groupes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 et les lanthanides de la classification périodique des éléments, de préférence choisi parmi le titane, le vanadium, le hafnium, le zirconium et le chrome; L est un halogène, un hydrogène, un alkyle, un aryle, un alcoxy ou un amidure ; x est un nombre entier correspondant à la valence du métal M ; et R1 à R6 ont la même signification que dans la formule (1).

Comme exemples de dérivés de métal de transition, on peut citer le $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4 , $HfCl_4$, $HfBr_4$, HfI_4 , VCl_4 , $NbCl_5$, $TaCl_5$, $MoCl_5$, WCl_5 , $NdCl_3$. Le dérivé de métal de transition peut également être un complexe entre un des composés décrits et un composé donneur d'électrons comme le tétrahydrofurane.

Pour la réalisation de l'étape, on utilise de préférence un solvant inerte, lequel peut par exemple être choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane ou l'heptane, les hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène, le cumène, le cymène, les hydrocarbures alicycliques comme le cyclopentane, le cyclooctane, le méthylcyclopentane, le méthylcyclohexane, les éthers comme le diéthyléther, le tétrahydrofurane, sous une atmosphère d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon.

Le rapport molaire du dérivé halogéné sur les groupements hydroxyles de surface du support est généralement compris entre 0,5 et 30, et va de préférence de 1 à 20. De préférence, on utilise 5 à 100 ml et de manière encore préférée de 10 à 50ml de solvant inerte par gramme de support. Cette mise en contact peut être réalisée entre 80 et 150°C, sous agitation, le cas échéant sous pression si la nature du solvant le nécessite. A l'issue de la réaction, il convient de laver le solide par un solvant inerte du type de ceux proposés pour la réalisation de cette étape. Le solide peut ensuite être récupéré par siphonnage ou filtration.

Le composé (3) peut être ensuite mis à réagir avec un composé selon la formule (4) :

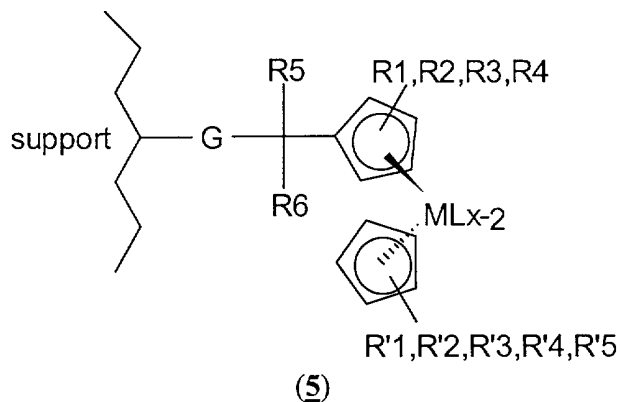


(4)

dans laquelle R1' à R5' représentent un atome d'hydrogène ou des groupes alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques, pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés, et X est un alcalin, de préférence le lithium. Le dérivé (4) est de préférence un cyclopentadiényle, un indényle, un fluorényle substitué ou non et éventuellement hydrogéné, comme le tetrahydroindenyle ou l'octahydrofluorenyle.

10

Le précatalyseur (5) obtenu suite à la réaction de (3) et (4) possède la formule générale suivante :

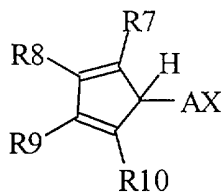


(5)

15 Voie b :

Le composé (2) est mis à réagir avec un ligand porteur d'un groupe pontant A. Le ligand peut être un groupe cyclopentadiényle, mais aussi tout autre composé susceptible de faire fonction de ligand, par exemple NR₂, NHR ou OR, c'est-à-dire amidure ou alcoolate. De préférence, le ligand est un composé selon la formule 6 :

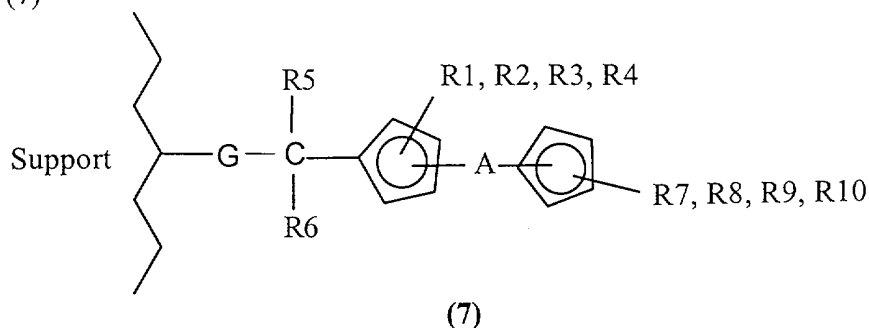
20



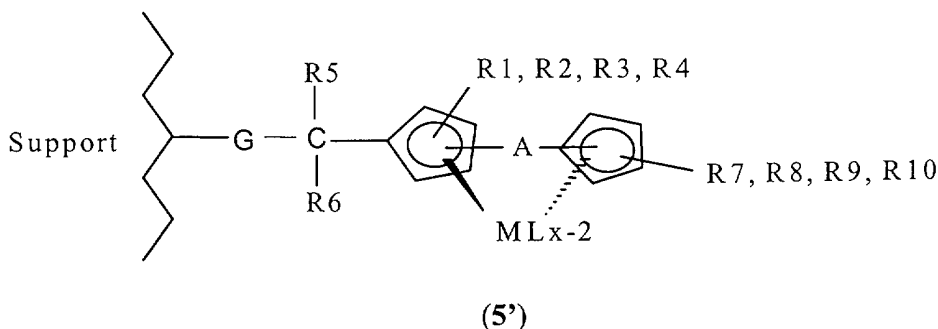
(6)

dans laquelle A est un groupe difonctionnel tel que $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, SiPh_2 , CH_2CH_2 ; X est un halogène ; et R7 à R10 peuvent être un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, (6) est FluorénylSi(CH₃)₂Cl.

La réaction entre le composé (2) et le ligand (6) conduit au composé selon la formule (7)



Le composé (7) est transformé en précatalyseur (5') porteur d'un ligand ponté par la déprotonation des ligands suivi de la métallation par ML_x.



3^{ème} étape : activation du précatalyseur (5) ou (5'):

Les précatalyseurs hétérogènes (5) ou (5') sont de préférence activés par les cocatalyseurs usuels des catalyseurs de type monosite (en particulier les boranes perfluorés de type $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et les borates de type $[\text{X}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ avec de préférence $\text{X}=\text{CPh}_3$ ou HNMe_2Ph après alkylation du dérivé (5) ou (5') ou le MAO).

Les composantes catalytiques solides selon l'invention constituent alors des composantes catalytiques hétérogènes compatibles avec des procédés de polymérisation en phase hétérogène. Les espèces organométalliques y sont chimiquement liées à la surface d'un support solide, ce qui permet d'éviter les phénomènes de désorption d'espèces catalytiques lors des étapes de mise en œuvre ultérieures de la composante : activation, polymérisation. La composante est hétérogène et donc compatible

avec les procédés de polymérisation hétérogène, en particulier le procédé en phase gazeuse est très active en polymérisation des oléfines.

Par rapport aux travaux de Soga et al. (*Macromol. Symp.* 1995, 89, 249-258) pour donner un exemple de construction élémentaire, le greffage tel que décrit
5 permet d'éviter l'étape de déprotonation des ligands du type cyclopentadiényle chimiquement liés à la surface. Cette étape peut être incomplète et/ou donner lieu à des réactions secondaires comme le décrochage des espèces greffées ou l'ouverture de ponts siloxane sur le support.

Par ailleurs, la méthode décrite présente par rapport au greffage d'un catalyseur
10 présynthétisé l'avantage d'être aisément généralisée à un grand nombre de structures. En outre, elle ne nécessite pas la synthèse délicate de complexes moléculaires. En d'autres termes, on peut souligner la facilité et le nombre réduit des étapes de synthèse.

Les synthèses décrites dans EP 0821009 comme dans l'article de *Macromolecules*
15 (2000, 333, 3194), ne permettent pas l'accès aux complexes ayant un seul carbone entre le support et le ligand cyclopentadiényle.

L'invention sera décrite plus en détail au moyen des exemples qui suivent, qui sont donnés à titre illustratif et non limitatifs.

20 EXEMPLES

Les manipulations sont effectuées sous argon avec les techniques de schlenk classiques. L'heptane et le toluène utilisés comme solvants sont séchés sur tamis moléculaire 3 Å. Le THF utilisé comme solvant et réactif est séché sur sodium/benzophénone.

25

Silices utilisées

Silice	A	B	C
Nom	Grace 322 post-activée	Grace 322	Sylopol
Taille moyenne des particules (µm)	20-45	35-70	56
Volume poreux (ml/g)	1,55	1,55	1,54
Surface spécifique moyenne (m ² /g)	320	320	284

Traitement thermique des silices

Quel que soit le type de silice utilisée, on soumet 6 g de ce support à un traitement thermique sous vide, qui comprend successivement une montée en température
30 de 20°C à 100°C en trente minutes, de 100°C à 130°C en trente minutes, de 130°C à 550°C en une heure et trente minutes, un palier de 5 heures à 550°C et une descente à

température ambiante. Suite à ce traitement, les taux de groupes hydroxyles à la surface des différentes silices sont les suivants :

	Silice A	Silice B	Silice C
Groupes hydroxyles de surface (mmol d'OH/g de silice)	1,1	1,1	0,7

5 Préparation de la silice D

Dans un schlenk de 150 ml contenant 0,333 g de ladite silice A traitée thermiquement (soit 0,36 mmol de groupes hydroxyles) en suspension dans 50 ml de toluène, on introduit, à température ambiante, 1.9 ml d'une solution de tributylaluminium 0,9 M dans de l'heptane (1,7 mmol). La suspension est agitée pendant 4 heures à température ambiante. Le support est lavé par 3 fois 40 ml de toluène et séché à température ambiante sous vide.

Préparation des catalyseurs

Préparation de la souche S

15 Dans un schlenk de 150 ml contenant 2,209 g de ladite silice A traitée thermiquement (2,4 mmol de groupe hydroxyles) en suspension dans 50 ml de toluène, on introduit, à température ambiante, 1,52 ml d'une solution de BuLi 1,6 M dans l'heptane (2,4 mmol). La suspension est agitée pendant 4 heures à température ambiante. Le support est lavé par 3 fois 40 ml de toluène et séché à température ambiante sous vide. Le solide récupéré est mis en suspension dans 50 ml de THF fraîchement distillé. On y introduit ensuite 0,29 ml de 6-6-diméthylfulvène (2.4 mmol) à température ambiante et sous atmosphère d'argon. La suspension est agitée à 60°C pendant 24 heures. Pendant la réaction, le support prend une coloration orangée. Après retour à température ambiante, le support est lavé par trois fois 40 ml de THF fraîchement distillé et séché à la température ambiante sous vide. On récupère alors un solide orangé.

Préparation du catalyseur A

30 Dans un schlenk de 100 ml contenant 1,546 g de tétrachlorure de zirconium (6,6 mmol) en suspension dans 50 ml de toluène, on introduit, à température ambiante, 1.07 ml de THF fraîchement distillé (1,3 mmol). La solution contenant le complexe $ZrCl_4 \cdot 2THF$ est introduite à 100°C dans un schlenk de 150 ml contenant 1,115 g de la souche S (1,2 mmol de groupe hydroxyles) mis en suspension dans 20 ml de toluène à 100°C. Le mélange obtenu est porté à reflux pendant 24 heures.

Après retour à 100°C, le support est lavé par trois fois 40 ml de toluène. Le support est ramené à température ambiante avant d'être séché sous vide. Le support, qui possède alors une coloration marron, est mis en suspension dans 20 ml de toluène. On y introduit ensuite, à température ambiante, une solution contenant 0.086 g de cyclopentadiényle lithium (1,2 mmol) mis en suspension dans 30 ml de toluène. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Avant d'être ramené à température ambiante, le catalyseur est lavé par trois fois 40 ml de toluène à 100°C. Le catalyseur est ensuite séché sous vide. L'analyse élémentaire de ce catalyseur nous donne un taux de zirconium égale à 7,4 % en poids (0,811 mmol/g).

10

Préparation du catalyseur B

Le catalyseur B est préparé de la même manière que le catalyseur A excepté que dans ce cas, la silice utilisé correspond à ladite silice B traitée thermiquement. Les quantités introduites pour la synthèse sont les suivantes : 0,996 g de ladite silice B (1,1 mmol de groupe hydroxyles), 0,66 ml de la solution de BuLi 1,6 M dans l'heptane (1,1 mmol), 0,13 ml de 6-6-diméthylfulvène (1,1 mmol), 1,190 g de ZrCl₄ (5,1 mmol), 0,83 ml de THF fraîchement distillé (10,2 mmol), 0,078 g de LiCp (1,1 mmol).

L'analyse élémentaire de ce catalyseur nous donne un taux de zirconium égal à 7,0 % en poids (0,767 mmol/g).

20

Préparation du catalyseur C

Le catalyseur C est préparé de la même manière que le catalyseur A excepté que dans ce cas, on prélève 0,777 g (0,85 mmol de groupe hydroxyles) de la souche S. Les quantités introduites pour la synthèse sont les suivantes 1,353 g de ZrCl₄ (5,8 mmol), 0,94 ml de THF fraîchement distillé (11,6 mmol), 0,020 g de LiCp (0,3 mmol).

25

L'analyse élémentaire de ce catalyseur nous donne un taux de zirconium égal à 9,1 % en poids (1,003 mmol/g).

30

Préparation du catalyseur D

Dans un schlenk de 150 ml contenant 1,287 g de ladite silice C traitée thermiquement (0,9 mmol de groupe hydroxyles) en suspension dans 50 ml de toluène, on introduit, à température ambiante, 0,56 ml d'une solution de BuLi 1,6 M dans l'heptane (0,9 mmol). La suspension est agitée pendant 4 heures à température ambiante. Le support est lavé par 3 fois 40 ml de toluène puis le solvant est évaporé sous courant d'argon. Le solide récupéré est mis en suspension dans 50 ml de toluène. On y introduit ensuite 0,13 ml de 6-6-diméthylfulvène (1,0 mmol) à

35

température ambiante et sous atmosphère d'argon. La suspension est agitée pendant 30 minutes à température ambiante puis à reflux pendant 2 heures. Pendant la réaction, le support prend une coloration orangée. Après retour à température ambiante, le support est lavé par trois fois 40 ml de toluène puis lavé par trois fois 40 ml d'heptane. Le solvant est ensuite évaporé par balayage d'argon. On récupère alors un solide orangé. Ce solide est mis en suspension dans 20 ml de toluène. Dans un schlenk de 100 ml contenant 1,040 g de tétrachlorure de zirconium (4,4 mmol) en suspension dans 50 ml de toluène, on introduit, à température ambiante, 0,72 ml de THF fraîchement distillé (soit 8,8 mmol). La solution contenant le complexe $ZrCl_4 \cdot 2THF$ est introduite à 100°C dans le schlenk contenant le support. Le mélange obtenu est porté à reflux pendant 24 heures. Après retour à 100°C, le support est lavé par trois fois 40 ml de toluène. Le support est ramené à température ambiante puis le solvant est évaporé par balayage d'argon. Le support, qui possède alors une coloration marron, est mis en suspension dans 20 ml de toluène. On y introduit ensuite, à température ambiante, une solution contenant 0,061 g de cyclopentadiényle lithium (0,8 mmol) mis en suspension dans 30 ml de toluène. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Avant d'être ramené à température ambiante, le catalyseur est lavé par trois fois 40 ml de toluène à 100°C. Le solvant est ensuite évaporé par balayage d'argon. L'analyse élémentaire du catalyseur obtenu nous donne un taux de zirconium égale à 6,9 % en poids (0,757 mmol/g).

Préparation du catalyseur E

Dans un schlenk de 150 ml contenant 0,680g de ladite silice C traitée thermiquement (0,5 mmol de groupe hydroxyles) en suspension dans 50 ml de toluène, on introduit, à température ambiante, 0.3 ml d'une solution de BuLi 1,6 M dans l'heptane (0,5 mmol). La suspension est agitée pendant 4 heures à température ambiante. Le support est lavé par 3 fois 40 ml de toluène puis le solvant est évaporé sous courant d'argon. Le solide récupéré est mis en suspension dans 50 ml de toluène dans lequel on ajoute 0,05 ml de chlorotriméthylsilane (0,4 mmol) à température ambiante et sous atmosphère d'argon. Le mélange obtenu est porté à reflux pendant 48 heures. Après retour à 80°C, le support est lavé par trois fois 40 ml de toluène. Le support est ramené à température ambiante puis le solvant est évaporé sous courant d'argon. Le solide récupéré est mis en suspension dans 50 ml de toluène. On y introduit ensuite 0,05 ml de 6-6-diméthylfulvène (0,5 mmol) à température ambiante et sous atmosphère d'argon. La suspension est agitée pendant 30 minutes à température ambiante puis à reflux pendant 24 heures. Pendant la réaction, le support prend une coloration orangée. Après retour à 100°C, le support est lavé par trois fois 40 ml de toluène. Le solvant est ensuite évaporé par balayage d'argon. On récupère

alors un solide orangé. Ce solide est mis en suspension dans 20 ml de toluène. Dans un schlenk de 100 ml contenant 0,594 g de tétrachlorure de zirconium (2,5 mmol) en suspension dans 50 ml de toluène, on introduit, à température ambiante, 0,41 ml de THF fraîchement distillé (5,0 mmol). La solution contenant le complexe $ZrCl_4 \cdot 2THF$ est introduite à température ambiante dans le schlenk contenant le support. Le mélange obtenu est porté à reflux pendant 24 heures. Après retour à 100°C, le support est lavé par trois fois 40 ml de toluène. Le support est ramené à température ambiante puis le solvant est évaporé sous courant d'argon. Le support, qui possède alors une coloration marron, est mis en suspension dans 20 ml de toluène. On y introduit ensuite, à température ambiante, une solution contenant 0,016 g de cyclopentadiényl lithium (0,2 mmol) mis en suspension dans 30 ml de toluène. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Avant d'être ramené à température ambiante, le catalyseur est lavé par trois fois 40 ml de toluène à 100°C puis le solvant est évaporé sous courant d'argon.

L'analyse élémentaire du catalyseur obtenu nous donne un taux de zirconium égal à 3,4 % en poids (0,373 mmol/g).

Préparation du catalyseur F

Dans un schlenk de 50 ml contenant 0,046 g de catalyseur A, on introduit 0,191 g de silice D. On obtient ainsi une dilution solide / solide à 20 % du catalyseur A dans la silice D.

Préparation du catalyseur G

Dans un schlenk de 50 ml contenant 0,027 g de catalyseur D, on introduit 0,095 g de silice D. On obtient ainsi une dilution solide / solide à 22 % du catalyseur D dans la silice D.

Polymérisations

Exemple 1

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 1,96 ml d'une solution de méthylaluminoxane 1,53 M dans du toluène (2,9 mmol) puis 0,006 g de catalyseur A (4,8 μ mol de Zr). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 40 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 17,8 g de polyéthylène, ce qui

correspond à une productivité de 2 966 g PE / g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 21.6 kg, est de 6,2 g/10 minutes.

Exemple 2

5 Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 2,5 ml d'une solution de tributylaluminium 0,9 M dans de l'heptane (2,2 mmol) puis 0,028 g de catalyseur A (soit 22,7 μmol de Zr). On introduit ensuite 7,9 ml d'une solution de tris(pentafluorophényl)borane 3,1mM dans de l'éther de pétrole (24,5 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre
10 de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 4 heures de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 4,0 g de
15 polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 143 g PE/g catalyseur.

Exemple 3

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,45 ml d'une solution de tributylaluminium 0,9 M dans de l'heptane (0,4 mmol) puis
20 0,005 g de catalyseur A (soit 4,1 μmol de Zr). On introduit ensuite 0.005 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (soit 6,2 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes
25 pendant la polymérisation. Après 1 heure de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 17,9 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 3 580 g PE / g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 21,6 kg, est de 10,2 g/10 minutes.

30

Exemple 4

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,1 ml d'une solution de tributylaluminium 0,9 M dans de l'heptane (0,11 mmol) puis 0,006 g de catalyseur F (soit 1,2 mg de catalyseur A, soit 1,0 μmol de Zr). On introduit
35 ensuite 0,001 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (soit 1,2 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont

maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 12 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 4,4 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 3 384 g PE / g catalyseur A. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 21,6 kg, est de 0,8 g/10 minutes.

Exemple 5

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 1,96 ml d'une solution de méthylaluminoxane 1,53 M dans du toluène (2,9 mmol) puis 0,005 g de catalyseur B (3,8 μmol de Zr). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 20 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 9,5 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 1 900 g PE/g catalyseur.

Exemple 6

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 1,96 ml d'une solution de méthylaluminoxane 1,53 M dans du toluène (2,9 mmol) puis 0,007 g de catalyseur C (7,0 μmol de Zr). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 30 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 2,8 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 400 g PE/g catalyseur.

Exemple 7

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,3 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,4 mmol) puis 0,005 g de catalyseur D (3,8 μmol de Zr). On introduit ensuite 0,006 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (7,5 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température

à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 5 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 5,5 g de polyéthylène, ce qui correspond
5 à une productivité de 1 100 g PE/g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 2,16 kg, est de 0.1 g/10 minutes.

Exemple 8

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,42
10 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,5 mmol) puis 0,007 g de catalyseur D (5,3 µmol de Zr). On introduit ensuite 0,006 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (7,5 µmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0.5 litres. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'un mélange
15 éthylène / hydrogène (rapport molaire C₂/H₂ = 1/10 000) et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 10 minutes de polymérisation, on dégaze le et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 6,8 g de polyéthylène, ce qui correspond à une
20 productivité de 971 g PE/g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 2,16 kg, est de 0,8 g/10 minutes.

Exemple 9

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,47
25 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,6 mmol) puis 0,008 g de catalyseur D (6,1 µmol de Zr). On introduit ensuite 0,008 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (9,9 µmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'un mélange
30 éthylène / hydrogène (rapport molaire C₂/H₂ = 2/10 000) et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 7 minutes de polymérisation, on dégaze le et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 6,5 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité
35 de 812 g PE / g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 2,16 kg, est de 1,5 g / 10 minutes.

Exemple 10

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,47 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,6 mmol) puis 0,008 g de catalyseur D (6,1 μmol de Zr). On introduit ensuite 0,005 g de N,N-
5 diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (6,2 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'un mélange éthylène / hydrogène (rapport molaire $\text{C}_2/\text{H}_2 = 3/10\ 000$) et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation.
10 Après 12 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 7,1 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 887 g PE/g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 2,16 kg, est de 1,2 g/10 minutes.

15

Exemple 11

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,42 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,5 mmol) puis 0,007 g de catalyseur D (5,3 μmol de Zr). On introduit ensuite 0,007 g de N,N-
20 diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (8,7 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'un mélange éthylène / hydrogène (rapport molaire $\text{C}_2 / \text{H}_2 = 4/10\ 000$) et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation.
25 Après 15 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 6,9 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 985 g PE/g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 2,16 kg, est de 1,5 g/10 minutes.

30

Exemple 12

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,42 ml d'une solution de tributylaluminium 1.3 M dans de l'heptane (0,5 mmol) puis 0,007 g de catalyseur D (5,3 μmol de Zr). On introduit ensuite 0,005 g de N,N-
35 diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (6,2 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'un mélange éthylène / hydrogène (rapport molaire $\text{C}_2 / \text{H}_2 = 5/10\ 000$) et la température à 80°C.

La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 15 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 5,7 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 814 g PE/g catalyseur. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 2,16 kg, est de 2,0 g/10 minutes.

Exemple 13

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,3 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,4 mmol) puis 0,009 g de catalyseur G (2,0 mg de catalyseur D, 1,5 μmol de Zr). On introduit ensuite 0,002 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (2,5 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 10 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 5,3 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 2 944 g PE/g catalyseur D.

20

Exemple 14

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,2 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,3 mmol) puis 0,006 g de catalyseur G (1,3 mg de catalyseur D, 1,0 μmol de Zr). On introduit ensuite 0,004 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (4,9 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 20 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 5,7 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 4 750 g PE/g catalyseur D.

30

Exemple 15

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,1 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,2 mmol) puis 0,004 g de catalyseur G (0,9 mg de catalyseur D, 0,7 μmol de Zr). On introduit ensuite 0,006 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (7,5 μmol). La suspen-

35

sion ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 25 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 8,4 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 10 500 g PE/g catalyseur D.

Exemple 16

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 0,2 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,3 mmol) puis 0,006 g de catalyseur G (1,3 mg de catalyseur D, 1,0 μ mol de Zr). On introduit ensuite 0,014 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (17,5 μ mol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 10 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 8,7 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 7 250 g PE/g catalyseur D.

Exemple 17

Dans un ballon de 50 ml contenant 2,772 g de PEHD (le PEHD a été tiré sous vide dynamique pendant 2 heures à 200°C avant son utilisation), on introduit à température successivement : 0,011 g de catalyseur D (7,2 μ mol de Zr), 0,009 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (11,2 μ mol), 1,4 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (1,6 mmol) et 20 ml de toluène. Après 15 minutes d'agitation, le solvant est évaporé sous vide dynamique. Le solide obtenu est introduit sous courant d'argon dans un réacteur phase gazeuse contenant 20 g de charge de PEHD (le réacteur et la charge ont au préalable été conditionnés par un série de trois fois vide/argon à 80°C, puis 1,2 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (1,6 mmol) a été introduite avant de tirer le réacteur sous vide à 80°C). On introduit 0,5 bar de butène avant de monter la pression à 12 bar avec de l'éthylène et la température à 70°C. La pression totale du réacteur est maintenue à 12 bar (par ajout d'éthylène) et la température à 70°C pendant la polymérisation. Après 92 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on récupère 26,0 g de polyéthylène (plus les 20 g de charge), ce qui

correspond à une productivité de 2 363 g PE/g catalyseur D. L'indice de fluidité du polymère, à 190°C sous 21,6 kg, est de 1,6 g/10 minutes.

Exemple 18

5 Dans un ballon de 50 ml contenant 0,828 g de PEHD (le PEHD a été tiré sous vide dynamique pendant 2 heures à 200°C avant son utilisation), on introduit à température successivement : 0,012 g de catalyseur D (9,1 μmol de Zr), 0,030 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (37,4 μmol), 1,5 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (2,0 mmol) et 20 ml de
10 toluène. Après 15 minutes d'agitation, la solvant est évaporé sous vide dynamique. Le solide obtenu est introduit sous courant d'argon dans un réacteur phase gazeuse contenant 20 de charge de PEHD (le réacteur et la charge ont au préalable été conditionnés par un série de trois fois vide/argon à 80°C, puis 1,5 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (2,0 mmol) a été introduite avant de
15 tirer le réacteur sous vide à 80°C). On introduit 0,5 bar de butène avant de monter la pression à 12 bar avec de l'éthylène et la température à 70°C. La pression totale du réacteur est maintenue à 12 bar (par ajout d'éthylène) et la température à 70°C pendant la polymérisation. Après 56 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on récupère 43 g de polyéthylène (plus les 20 g de charge), ce qui correspond à une
20 productivité de 3 583 g PE/g catalyseur D.

Exemple 19

Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 300 ml d'heptane, on introduit 1 ml d'une solution de tributylaluminium 0,9 M dans de l'heptane (0,9 mmol) puis 0,014 g
25 de catalyseur E (soit 5,2 μmol de Zr). On introduit ensuite 0.012 g de N,N-diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (14,9 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue d'éthylène et la température à 80°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymé-
30 risation. Après 95 minutes de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 7,2 g de polyéthylène, ce qui correspond à une productivité de 514 g PE / g catalyseur E.

Exemple 20

35 Dans un ballon bicol de 500 ml contenant 250 ml de toluène, on introduit 0.6 ml d'une solution de tributylaluminium 1,3 M dans de l'heptane (0,8 mmol) puis 0,010 g de catalyseur D (7,6 μmol de Zr). On introduit ensuite 0.014 g de N,N-

diméthylaluminium tetra(pentafluorophényl)borate (17,5 μmol). La suspension ainsi obtenue est introduite sous courant d'argon dans un réacteur en verre de 0,5 litre. Après avoir dégazé le réacteur, on monte la pression à 4 bars absolue de propylène et la température à 70°C. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la polymérisation. Après 15 heures de polymérisation, on dégaze le réacteur et on précipite le polymère dans une solution diluée de méthanol acide (MeOH/HCl). Après filtration, lavage au méthanol et séchage, on récupère 15 g de polypropylène, ce qui correspond à une productivité de 1 500 g PP / g catalyseur E.

Polypropylène atactique; M_n 3820g/mol ; M_w 5930 (GPC dans le Tétrahydrofuranne à 45°C - étalons Polystyrène)-

REVENDICATIONS

1.- Composante catalytique solide comprenant un métallocène dont au moins un premier ligand comporte un groupe cyclopentadiényle chimiquement lié par un
5 groupe méthyle à un support constitué d'un composé inorganique poreux.

2.- Composante catalytique selon la revendication 1, dans laquelle le composé inorganique poreux est une silice.

10 3.- Composante catalytique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le métallocène comprend un métal choisi parmi le titane, le vanadium, le hafnium, le zirconium et le chrome.

15 4.- Composante catalytique selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le métallocène comprend le zirconium.

20 5.- Composante catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le groupe méthyle liant chimiquement le premier ligand comportant un groupe cyclopentadiényle au support est substitué par deux groupes méthyle ou phényle.

6.- Composante catalytique selon la revendication 5, dans laquelle le métallocène comprend en outre un deuxième ligand.

25 7.- Composante catalytique selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le deuxième ligand comporte un groupe cyclopentadiène.

8.- Composante catalytique selon la revendication 6, dans laquelle le deuxième ligand comporte un groupe amidure substitué ou non ou un groupe alcoolate.

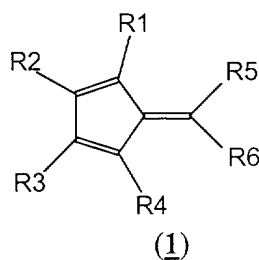
30 9.- Composante catalytique selon l'une des revendications 6 à 8, dans laquelle le premier et le deuxième ligand sont liés entre eux par un groupe pontant.

10.- Composante catalytique selon la revendication 9, dans laquelle le groupe pontant est un groupe diméthylsilane.

35

11.- Procédé de préparation d'un métallocène chimiquement lié à un solide comprenant les étapes de :

- (a) provision d'un support comportant des fonctions susceptibles de réagir avec un composé fulvène ;
 (b) réaction avec un composé fulvène selon la formule (1)



5

dans laquelle R1 à R6 peuvent être un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques, pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés;

- (c) pour l'obtention d'un dérivé cyclopentadiényle lié au support solide par un pont méthyle, réaction du produit obtenu à l'étape (c) avec un composé de métal de transition selon la formule ML_x , dans laquelle M est un métal de transition choisi parmi les éléments des groupes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 de la classification périodique des éléments et les lanthanides, L est un halogène, un hydrogène, un alkyle, un aryle, un alkoxy ou un amidure et x est un nombre entier correspondant à la valence du métal M.

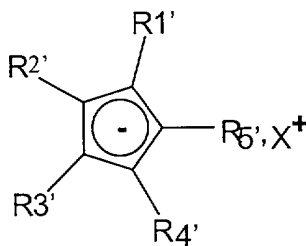
10

15

12.- Procédé selon la revendication 11, comprenant en outre l'étape de :

- (d) réaction du produit de l'étape (c) avec un composé selon la formule (4) :

20



(4)

25

dans laquelle R1' à R5' représentent un atome d'hydrogène ou des groupes alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques, pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés, et X est un alcalin.

- 13.- Procédé selon la revendication 11 ou 12, comprenant en outre l'étape d'activation du produit de l'étape (d) avec un cocatalyseur.

30

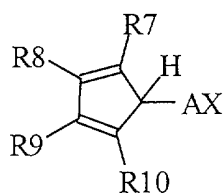
14.- Procédé selon la revendication 13, dans lequel le cocatalyseur est choisi parmi le méthylaluminiumoxane ou les systèmes $B(C_6F_5)_3$ / triisobutylaluminium et $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ / triisobutylaluminium.

5

15.- Procédé selon la revendication 11, dans lequel avant l'étape (c), le produit de l'étape (b) est réagi avec un composé porteur d'un groupe difonctionnel puis le produit ainsi obtenu est soumis à une déprotonation.

10

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé porteur d'un groupe pontant A répond à la de formule (6):



15

(6)

dans laquelle A est un groupe difonctionnel ; X est un halogène, et R7 à R10 représentent un atome d'hydrogène ou des groupes alkyle, alkényle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C1 à C16, différents ou identiques, pouvant former un ou plusieurs cycles saturés ou insaturé.

20

17.- Composante catalytique solide susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications 11 à 16.

25

18.- Procédé de polymérisation ou de copolymérisation en suspension ou en phase gazeuse d'au moins une oléfine en présence de la composante selon l'une des revendications 1 à 10 ou 17.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 603476
FR 0105805

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	US 5 202 398 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 13 avril 1993 (1993-04-13) * colonne 5 - colonne 7 * -----	1-18	C08F4/74 C08F4/76 C08F4/78 C07F17/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08F C07F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		13 décembre 2001	Parry, J
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</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 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

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0105805 FA 603476**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 3-12-2001

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5202398 A	13-04-1993	DE 3718888 A1	22-12-1988
		AU 600831 B2	23-08-1990
		AU 1732088 A	08-12-1988
		CA 1312992 A1	19-01-1993
		DE 3860988 D1	13-12-1990
		EP 0293815 A1	07-12-1988
		JP 2609287 B2	14-05-1997
		JP 63312303 A	20-12-1988
		ZA 8803948 A	22-02-1989
