



NUMERO DE PUBLICATION : 1000127A3

NUMERO DE DEPOT : 8700331

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C08F C07C

Date de délivrance : 12 Avril 1988

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 01 Avril 1987 à 15h40 à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NESTE OY
Keilaniemi, SF-02150 Espoo(FINLANDE)

représenté(e)s par : KUBORN Jacques, OFFICE HANSENS S.P.R.L., Square
Marie-Louise, 40 Bte 19 - 1040 BRUXELLES.

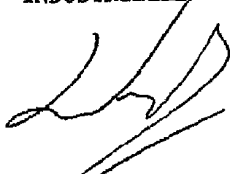
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSANTS DE CATALYSEURS POUR CATALYSEURS DE POLYMERISATION D'ALPHA-OLEFINES, ET PROCEDE POUR LES FABRIQUER.

INVENTEUR(S) : Garoff Thomas, Borgstr. grand 4K, SF-00840 Helsinki (FI)

Priorité(s) 01.04.86 FI FIA 861387

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 12 Avril 1988
PAR DELEGATION SPECIALE :
DIRECTEUR DE L'OFFICE DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE



L. WUETS

Composants de catalyseurs pour catalyseurs de polymérisation d'alpha-oléfinés, et procédé pour les fabriquer.

L'invention concerne des composants de catalyseurs pour des catalyseurs de polymérisation d'alpha-oléfinés, qui se composent d'un composé organique d'aluminium, un donneur d'électrons et un composant de catalyseur solide obtenu par réaction d'un composé contenant du magnésium avec un composé halogéné du titane. L'invention concerne également un procédé de fabrication de ces composants de catalyseurs, et un procédé de polymérisation d'alpha-oléfinés, en particulier du propylène, en utilisant ces composants de catalyseurs.

Pour polymériser des alpha-oléfinés, on connaît dans la technique des catalyseurs de grande activité, fabriqués à partir d'un composé d'alkyl-aluminium, d'un donneur d'électrons et d'un composé halogéné du titane, sur une substance de support comprenant divers composés de magnésium. Pour le composé de magnésium, on a usuellement utilisé des composés de magnésium chlorés, qui peuvent être par exemple du chlorure de magnésium anhydre, seul ou avec d'autres composés du magnésium, ou un composé organique du magnésium qui a été préparé par halogénéation de composés organiques du magnésium à l'aide de composés contenant du chlore.

Dans des catalyseurs de polymérisation de ce type, les propriétés du composant de support solide ont une influence importante sur les propriétés du catalyseur final, par exemple son activité. Ces propriétés peuvent être influencées en substance par le mode de fabrication du composant de support.

L'invention concerne des composants de support qui ont été préparés à partir de sulfate de magnésium ou de minéraux contenant du sulfate de magnésium, qui peuvent être des minéraux naturels ou synthétiques.

Il n'y a en soi rien de neuf dans l'utilisation de divers sels de magnésium comme support pour des chlorures de magnésium traités avec du titane halogéné dans la préparation de composants de catalyseurs pour la polymérisation

d'oléfines. Il s'est cependant avéré difficile de fabriquer, exclusivement à partir de sulfate de magnésium, des catalyseurs de Ziegler-Natta actifs, en particulier ceux pour des procédés de polymérisation du propylène, parce que dans ces procédés les catalyseurs sont fort sensibles à l'humidité et à l'eau de cristallisation contenue dans le support. Des quantités minimales d'eau de cristallisation réduisent déjà de manière significative l'activité du catalyseur. Le sulfate de magnésium, et les minéraux qui en contiennent, contiennent en général des quantités considérables d'eau de cristallisation, et ne conviennent donc pas pour un usage dans des catalyseurs de polymérisation du propylène.

L'invention concerne des composants de catalyseurs pour les catalyseurs de polymérisation d'alpha-oléfines qui comprennent un composé d'aluminium organique, un donneur d'électrons externe et un composant de catalyseur solide obtenu par réaction d'un composant de support solide contenant du magnésium avec un composé halogéné du titane, et qui sont exempts des défauts mentionnés, et conviennent donc pour être utilisés dans la polymérisation du propylène.

Le composant de catalyseur de l'invention se caractérise en ce qu'il est formé en faisant réagir un composant de support solide, préparé en

- (a) amenant du sulfate de magnésium, sous la forme d'une solution aqueuse, ou d'une suspension dans l'alcool, en contact avec une solution aqueuse ou alcoolique de chlorure de calcium ou de baryum, et en séparant la partie non dissoute de la solution ou suspension;
- (b) évaporant sélectivement la solution jusqu'à siccité, et en chauffant le résidu obtenu à 130 - 150°C, et en dissolvant ce résidu dans l'alcool si l'eau a été utilisée comme solvant à l'étape (a);
- (c) séchant la solution alcoolique du composant de magnésium à l'aide d'une distillation azéotropique périodique; et

(d) précipitant le composant de support solide hors de la solution alcoolique;

avec un composé halogéné du titane, en présence d'un donneur d'électrons interne ou sans donneur d'électrons.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de composants de catalyseurs pour des catalyseurs de polymérisation d'alpha-oléfines, qui comprennent un composé organique d'aluminium, un donneur d'électrons externe et un composant de catalyseur solide contenant du magnésium, qui a été obtenu par réaction d'un composant de support solide contenant du magnésium avec un composé halogéné de titane. Le procédé de l'invention se caractérise en ce qu'un composant de catalyseur solide, préparé en

(a) amenant du sulfate de magnésium, sous la forme d'une solution aqueuse, ou d'une suspension dans l'alcool, en contact avec une solution aqueuse ou alcoolique de chlorure de calcium ou de baryum, et en séparant la partie non dissoute de la solution ou suspension;

(b) évaporant sélectivement la solution jusqu'à siccité et en chauffant le résidu obtenu à 130 - 150°C, et en dissolvant ce résidu dans l'alcool si l'eau a été utilisée comme solvant à l'étape (a);

(c) séchant la solution alcoolique du composant de magnésium à l'aide d'une distillation azéotropique périodique; et

(d) précipitant le composant de support solide hors de la solution alcoolique;

est amené à réagir avec un composé halogéné du titane, en présence d'un donneur d'électrons interne ou sans donneur d'électrons.

Le composant de catalyseur de l'invention et le composant de support utilisés ici apportent divers avantages par rapport à des composants de support contenant du magnésium, préparés par des techniques de synthèse classiques. Comme matière de départ, on peut utiliser des sulfates de magnésium avec de l'eau de cristallisation ou sous une forme anhydre. La

synthèse est simple, en particulier lorsque l'on utilise des alcools comme solvants. Outre les sulfates de magnésium purs, les composants de catalyseurs de l'invention peuvent être également préparés à partir d'une multitude de minéraux du magnésium contenant du sulfate, qui peuvent contenir 1 - 15 moles d'eau de cristallisation.

La première étape de la préparation du composant de catalyseur de l'invention est la préparation de la solution ou de la suspension, à partir du sulfate de magnésium à utiliser comme matière de départ. Comme solvant, on peut utiliser de l'eau ou un alcool, comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol. Lorsque l'on utilise un alcool, on obtient une suspension de sulfate de magnésium, tandis que l'on obtient une solution lorsque l'on utilise de l'eau. L'eau utilisée pour la dissolution doit ensuite être éliminée au cours d'une étape ultérieure. Le choix le plus approprié d'alcool est l'éthanol. La quantité de sulfate de magnésium dans la solution peut varier dans de larges limites. L'intervalle d'utilisation se situe entre 1 et 50% en poids du sulfate de magnésium.

Selon l'enseignement de l'invention, la mise en contact de la solution ou suspension de sulfate de magnésium avec le chlorure de calcium ou de baryum est de préférence effectuée de sorte qu'une solution aqueuse ou alcoolique est préparée à partir du chlorure de calcium ou de baryum, sa concentration variant de 1% à une solution saturée. La solution ou suspension de sulfate de magnésium est ensuite mélangée à une solution de chlorure de calcium ou de baryum, ce qui fait précipiter du chlorure de calcium ou de baryum. La solution de chlorure de calcium ou de baryum est avantageusement utilisée en proportion stoechiométrique par rapport au magnésium, bien que ce ne soit pas indispensable.

Le sulfate de calcium ou de baryum précipité peut aisément être séparé de la solution par centrifugation ou sédimentation. Lorsqu'un alcool est utilisé comme solvant, la

solution claire contenant le composant de magnésium conduit directement à la phase dans laquelle l'eau de cristallisation est éliminée. Si l'eau est utilisée comme solvant, la solution claire contenant le composant de magnésium est évaporée jusqu'à siccité et légèrement chauffée à 110 - 130°C pour éliminer l'eau supplémentaire et réduire la quantité d'eau de cristallisation. Le temps de chauffage peut varier de 0,5 à 2 heures, après quoi le résidu est dissous dans l'alcool, de préférence l'éthanol, et est conduit au stade d'élimination de l'eau de cristallisation.

Selon l'enseignement de l'invention, l'eau de cristallisation est éliminée par distillation, à l'aide d'une distillation azéotropique périodique. Pendant cette distillation, un mélange azéotropique d'alcool et d'eau s'échappe de la solution, ce qui fait qu'une nouvelle eau de cristallisation est transférée dans la solution alcoolique. En ajoutant de l'alcool anhydre frais à la solution et en répétant la distillation, on atteint une élimination complète de l'eau de cristallisation du composant de magnésium.

Le nombre de distillations azéotropiques requises dépend de la quantité d'eau présente dans la solution et de l'utilisation envisagée du catalyseur. Si le catalyseur est destiné à être utilisé dans la polymérisation d'éthylène, il faut moins de distillations, par exemple 1 à 5. Lorsque l'on fabrique un composant de support pour la polymérisation du propylène, il faut un support presque anhydre, et l'expérience enseigne que ceci est atteint si le nombre de distillations est de 9 à 15, avantageusement 10 à 12. La teneur en eau du composant de support peut alors être abaissée suffisamment pour des catalyseurs de polymérisation de propylène.

Après élimination de l'eau de cristallisation, une précipitation du composant de support de magnésium est effectuée en transférant la solution dans l'éthanol séchée dans un solvant froid, ce qui fait précipiter le composant de magnésium. Des solvants convenables sont des hydrocarbures

organiques courants utilisés comme solvants. L'heptane est un solvant très approprié pour la raison que son point d'ébullition est suffisamment élevé pour que, au cours du stade de réaction avec le titane qui doit être effectué ultérieurement, le titane ait le temps de réagir, et est suffisamment bas pour éviter la fusion du composant de support au cours de la réaction avec le titane.

Lorsque la solution dans l'éthanol contenant le composant de magnésium est ajoutée dans l'heptane froid, le composant de support est précipité sous une forme finement divisée. Après lavage et séchage, le composant de support est mis à réagir avec le titane, à l'aide de tétrachlorure de titane, de manière en soi connue dans la technique, pour produire le composant de catalyseur.

La réaction avec le titane peut être effectuée, par exemple, en ce que le composant de support solide est mélangé à un composé halogéné de titane, une ou plusieurs fois. Auparavant, pendant ou après le procédé de réaction avec le titane, le composant de catalyseur peut encore être traité à l'aide d'un composé donneur d'électrons interne. La réaction avec le titane est de préférence effectuée en deux étapes, entre lesquelles peut être ajouté le donneur d'électrons interne, qui est usuellement une amine, un éther ou un ester de son type. Un donneur convenable est, par exemple, le diisobutylphtalate, dont la quantité peut être de 0,05 à 0,3, mieux 0,2 mole/mole Mg.

Dans la première étape, une température basse est recommandée, par exemple inférieure à 0°C, mieux inférieure à -20°C. La seconde étape de réaction avec le titane peut être mise en oeuvre à une température supérieure, par exemple à 85 à 110°C, une durée de réaction de 1 - 1,5 heures étant suffisante. Le produit de réaction solide est ensuite séparé de la phase liquide et lavé avec des solvants hydrocarbonés pour enlever les impuretés et les dérivés. Le composant de catalyseur peut être séché dans un vide léger ou dans l'azote

gazeux à la température ambiante, ou à une température légèrement supérieure, et il peut être homogénéisé par broyage dans un broyeur à boulets.

Le composant de catalyseur de l'invention peut ensuite être utilisé pour polymériser des alpha-oléfines, en le laissant venir en contact avec un composé de Al et un composé externe libérant des électrons. Comme composés externes libérant des électrons, on peut utiliser, par exemple, des amines, des éthers, des esters (de préférence des esters alkyliques et aryliques d'acides carboxyliques aromatiques) ou des composés de silane (alkyl/aryl silanes), dont des exemples sont, entre autres, les esters méthylique et éthylique d'acide benzoïque, toluïque et phtalique, esters isobutyliques d'acide phtalique, triéthoxysilane, etc. Les donneurs d'électrons sont des composés capables d'entrer dans des complexes avec des alkyl-Al. La stéréospécificité du catalyseur peut être améliorée grâce à eux.

Le composé externe libérant des électrons, ou donneur, et l'alkyl-Al, sont mélangés ensemble, la proportion molaire du composé libérant des électrons par rapport au composé de Al étant d'environ 20, et la proportion molaire Al/Ti étant située entre 10 et 300, selon le système de polymérisation. La polymérisation peut être effectuée par polymérisation à l'état pâteux ou en masse, ou en phase gazeuse.

Des composants de catalyseurs et des catalyseurs préparés selon les enseignements de l'invention peuvent être utilisés pour polymériser des alpha-oléfines, comme l'éthylène, le propylène et le butylène, par les procédés à l'état pâteux, en masse ou en phase gazeuse, mais les composants de catalyseurs de l'invention sont particulièrement bien adaptés à la polymérisation de propylène, parce que la quantité d'eau de cristallisation qu'il contiennent dans la substance de support est singulièrement faible, et que l'activité des catalyseurs est donc spécialement grande, particulièrement en ce qui concerne la polymérisation du propylène.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples qui suivent.

EXEMPLE 1

On met en suspension 50 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ dans 100 ml d'eau. Ensuite, on ajoute 44,5 g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 100 ml d'eau. La suspension est centrifugée pendant 10 minutes à 3000 tours/minute. La solution est évaporée jusqu'à siccité, et chauffée pendant 1 heure à $140^\circ C$. Le sel est versé dans 200 ml d'éthanol, en mélangeant. La solution dans l'éthanol est centrifugée pendant 10 minutes (3000 tours/min). La solution claire est transférée dans un flacon à trois cols (1 litre), dans lequel le séchage de la solution éthanol/composant de support est effectué par distillation azéotropique. Le procédé de séchage consomme 500 ml d'éthanol absolu (teneur en humidité < 100 ppm). La distillation se fait dans un faible courant d'azote. La solution chaude sèche (teneur en humidité $< 400 \mu g H_2O/0,1 ml$) d'éthanol/support est transférée dans de l'heptane froid (500 ml), dans lequel le composant de support cristallise. Le composant de support est ensuite maintenu dans des conditions inertes (N_2). L'éthanol supplémentaire est éliminé par deux lavages à l'heptane, après quoi le composant de support est transféré dans du tétrachlorure de titane froid (500 ml, $- 20^\circ C$). Après que le mélange se soit réchauffé jusqu'à la température ambiante, on y ajoute 0,1 mole/mole Mg, de diisobutylphtalate. On fait bouillir le mélange pendant 1 heure à $110^\circ C$, après quoi on laisse le composant de catalyseur se déposer, et on remplace la solution de $TiCl_4$ par une nouvelle solution, et on répète le traitement pour 1 heure à $110^\circ C$. Le composant de catalyseur complet est lavé à l'heptane et séché à l'azote. Le rendement en catalyseur est de 8,0 g, et le catalyseur contient: Mg 13,7%, Ti 2,9%, Cl 47,0%, et Ca 0,50%.

Le composant de catalyseur préparé de la manière qui vient d'être décrite est utilisé pour la polymérisation de propylène, en ajoutant dans un réacteur de polymérisation de 2

litres un catalyseur préparé en mélangeant, comme composé d'alkyl-aluminium, du triéthylaluminium et, comme composé de Lewis, du diphenylméthoxysilane (proportion molaire Al/donneur: 20) dans 500 ml d'heptane et en y mélangeant, après 5 minutes, un composant de catalyseur de manière à amener la proportion molaire Al/Ti à 200. La polymérisation est effectuée dans les conditions suivantes: pression partielle de propylène 9,0 bar, pression partielle d'hydrogène 0,3 bar, température 70°C, et durée de la polymérisation 3 heures.

On trouve que l'activité du catalyseur est de 4,1 kg PP par gramme de catalyseur, en 3 heures. Le poids spécifique du polymère est de 0,31 g/ml, son caractère isotactique 89,4%, et 95% des particules ont des dimensions dans l'intervalle de 0,2 à 1,0 mm.

EXEMPLE 2

On met en suspension 25 mg de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ dans 100 ml d'eau. On ajoute ensuite 24,8 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 100 ml d'eau. La suspension est soumise à centrifugation pendant 10 minutes à 3000 tours/minute. La solution est évaporée jusqu'à siccité, et calcinée pendant 1 heure à 140°C. Le sel est versé, en mélangeant, dans 200 ml d'éthanol. La solution dans l'éthanol est centrifugée pendant 10 minutes (3000 tours/minute). La solution claire est versée dans un flacon à trois cols (1 litre), dans lequel on effectue le séchage de la solution éthanol/composant de support à l'aide d'une distillation azéotropique. Le procédé de séchage consomme 500 ml d'éthanol absolu (teneur en humidité inférieure à 100 ppm). La distillation se fait dans un léger courant d'azote. La solution chaude, sèche (teneur en humidité < 400 $\mu g H_2O/0,1$ ml) d'éthanol/support est transférée dans de l'heptane froid (500 ml, -20°C), dans lequel le composant de support cristallise. Le composant de support est ensuite maintenu dans des conditions inertes (N_2). L'éthanol supplémentaire est éliminé par deux lavages à l'heptane. après quoi le composant

de support est transféré dans du tétrachlorure de titane froid (500 ml, - 20°C). Après que le mélange se soit réchauffé jusqu'à la température ambiante, on ajoute 0,1 mole/mole Mg, de diisobutylphtalate. On fait bouillir le mélange pendant 1 heure à 110°C. après quoi on laisse le composant de catalyseur se déposer, et on remplace la solution de $TiCl_4$ par une nouvelle solution, et le traitement est répété pendant 1 heure à 110°C.. Le composant de catalyseur complet est lavé à l'heptane et séché à l'azote. Le rendement est de 8,0 g, et le catalyseur contient: Mg 15,9%, Ti 3,0%, Cl⁻ 54,0%, et SO_4^{2-} 0,03%.

Comme à l'exemple 1, on polymérise du propylène avec le composant de catalyseur ci-dessus, et son activité est de 6,9 kg PP par gramme de catalyseur en 3 heures. Le poids spécifique est de 0,20 g/ml et le caractère isotactique de 94%, et 95% des particules ont des dimensions dans l'intervalle de 0,2 à 1,0 mm.

EXEMPLE 3

On met en suspension 49 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ et 22,2 g de $CaCl_2$ dans 500 ml d'éthanol. La solution est chauffée, en mélangeant, pendant 4 heures à 60°C, et on la laisse reposer pendant 16 heures, et la solution dans l'éthanol se sépare par décantation. La solution est transférée dans un flacon à trois cols, dans lequel on effectue le séchage de la solution éthanol/composant de catalyseur à l'aide d'une distillation azéotropique. Le procédé de séchage consomme 1500 ml d'éthanol absolu (teneur en humidité inférieure à 100 ppm). Lorsque la solution chaude sèche (teneur en humidité < 400 µg $H_2O/0,1$ ml) d'éthanol/support est transférée dans de l'heptane froid (500 ml, -20°C), le composant de support cristallise. Le composant de support est ensuite traité dans des conditions inertes (N_2). L'éthanol supplémentaire est éliminé par deux lavages à l'heptane, après quoi le composant de support est transféré dans du tétrachlorure de titane froid (500 ml, - 20°C). Après que le mélange s'est réchauffé jusqu'à la température

ambiante, on ajoute 0,1 mole/mole Mg, de diisobutylphtalate. On fait bouillir le mélange pendant 1 heure à 110°C, après quoi on laisse le composant de catalyseur se déposer, et on change la solution de $TiCl_4$ par une nouvelle solution, et le traitement est répété pendant 1 heure à 110°C.. Le composant de catalyseur complet est lavé à l'heptane et séché à l'azote. Le rendement est de 7,5 g, et le catalyseur contient: Mg 14,00%, Ti 3,9%, Cl^- 51,0%, Ca 300 ppm et SO_4^- 0,01%.

Le composant de catalyseur est utilisé pour polymériser du propylène, comme à l'exemple 1, et on trouve que son activité est de 7,9 kg PP par gramme de catalyseur. Le poids spécifique est de 0,29 g/ml et le caractère isotactique de 92,1%, et 90% des particules ont des dimensions dans l'intervalle de 0,2 à 1,0 mm.

REVENDEICATIONS

1. Composant de catalyseur pour catalyseurs de polymérisation d'alpha-oléfines, qui comprennent un composé organique de l'aluminium, un donneur d'électrons externe et un composant de catalyseur solide obtenu par réaction d'un composé contenant du magnésium avec un composé halogéné du titane, caractérisé en ce que le composant de catalyseur est préparé en faisant réagir un composant de support solide, préparé en

(a) amenant du sulfate de magnésium, sous la forme d'une solution aqueuse, ou d'une suspension dans l'alcool, en contact avec une solution aqueuse ou alcoolique de chlorure de calcium ou de baryum, et en séparant la partie non dissoute de la solution ou suspension;

(b) évaporant sélectivement la solution jusqu'à siccité, et en chauffant le résidu obtenu à 130 - 150°C, et en dissolvant ce résidu dans l'alcool si l'eau a été utilisée comme solvant à l'étape (a);

(c) séchant la solution alcoolique du composant de magnésium à l'aide d'une distillation azéotropique périodique; et

(d) précipitant le composant de support solide hors de la solution alcoolique;

avec un composé halogéné du titane, en présence d'un donneur d'électrons interne ou sans donneur d'électrons.

2. Composant de catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour le séchage de la solution dans l'éthanol, on effectue 1 - 15 distillations azéotropiques périodiques.

3. Procédé de fabrication de composants de catalyseurs pour catalyseurs de polymérisation d'alpha-oléfines, qui comprennent un composé organique de l'aluminium, un donneur d'électrons externes et un composant de catalyseur solide obtenu par réaction d'un composé contenant du magnésium avec un composé halogéné du titane, caractérisé en ce que le

composant de catalyseur est préparé en faisant réagir un composant de support solide, préparé en

(a) amenant du sulfate de magnésium sous la forme d'une solution aqueuse, ou d'une suspension dans l'alcool, en contact avec une solution aqueuse ou alcoolique de chlorure de calcium ou de baryum, et en séparant la partie non dissoute de la solution ou suspension;

(b) évaporant sélectivement la solution jusqu'à siccité, et en chauffant le résidu obtenu à 130 - 150°C, et en dissolvant ce résidu dans l'alcool si l'eau a été utilisée comme solvant à l'étape (a);

(c) séchant la solution alcoolique du composant de magnésium à l'aide d'une distillation azéotropique périodique; et

(d) précipitant le composant de support solide hors de la solution alcoolique;

avec un composé halogéné du titane, en présence d'un donneur d'électrons interne ou sans donneur d'électrons.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, pour le séchage de la solution d'éthanol, on effectue 1 - 15 distillations azéotropiques périodiques.

5 Procédé de polymérisation d'oléfines, en particulier du propylène, en utilisant des composants de catalyseurs selon les revendications 1 et 2.



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

Numéro de la demande
nationale :

BE 87 00 331

BO 138

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.4)
A	US-A-4 195 070 (R.J. ALLAIN et al.) * En entier *	1	C 08 F 10/00 C 08 F 4/64
A	US-A-4 421 674 (R. INVERNIZZI) * En entier *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, 1978, page 128, résumé no. 8435d, Columbus, Ohio, US; & RO-A-58 596 (COMBINATUL CHIMIC TIRNAVENI) 30-09-1975 * Résumé, *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 F B 01 J C 01 F
Date d'achèvement de la recherche		12-10-1987	Examineur DE ROECK R.G.
<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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

ABSENCE D'UNITE D'INVENTION

La présente demande ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

Le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée dans les revendications à

ETENDUE DE LA RECHERCHE

Compte tenu des documents considérés comme pertinents, le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications à ...

Les éléments figurant dans les

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

n'ont été pris en considération que dans le cadre de la recherche relative aux caractéristiques de l'invention ou de la pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE

DE BREVET BELGE NO.

BE 8700331 (BO 0000138)

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 ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16/10/87

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
US-A- 4195070	25/03/80	GB-A- 2045736	05/11/80
		FR-A- 2451890	17/10/80
		NL-A- 8001653	23/09/80
		DE-A- 3010755	09/10/80
		AU-A- 5667780	25/09/80
		FR-A- 2457255	19/12/80
		CA-A- 1142324	08/03/83
		SE-A- 8002133	22/09/80
US-A- 4421674	20/12/83	JP-A- 49020140	22/02/74
		JP-A- 57198709	06/12/82
		CA-A- 1175035	25/09/84

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