

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 570 381

②1 N° d'enregistrement national :

84 14323

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 10/02, 2/34, 4/02, 4/22.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 septembre 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 21 mars 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : BP CHIMIE, société anonyme. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : John Speakman et Jean Claude Bailly.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Dominique Lassalle.

⑤4 Procédé de polymérisation d'éthylène ou de copolymérisation d'éthylène et d'alpha-oléfine en lit fluidisé en présence de catalyseur à base d'oxyde de chrome.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de polymérisation d'éthylène ou de copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine, en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé, en présence d'un catalyseur comprenant un composé d'oxyde de chrome, associé à un support à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique, procédé caractérisé en ce que le catalyseur est mis en œuvre sous forme de particules actives de prépolymère, obtenues par mise en contact dudit catalyseur avec l'éthylène, seul ou en mélange avec au moins une autre alpha-oléfine, de telle sorte que le prépolymère contient de 4×10^{-5} à 3 milliatome-grammes de chrome du catalyseur par gramme.

FR 2 570 381 - A1

La présente invention concerne un procédé de polymérisation d'éthylène ou de copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine en phase gazeuse à l'aide de catalyseur comprenant un composé d'oxyde de chrome, associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique, par exemple un catalyseur de type Phillips.

Il est déjà connu de polymériser l'éthylène, seul ou en mélange avec d'autres alpha-oléfines en présence de catalyseurs comprenant un composé d'oxyde de chrome, associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique. Ces catalyseurs, utilisés dans la polymérisation des alpha-oléfines et en particulier de l'éthylène, ont été décrits dans de nombreux brevets, tels que par exemple les brevets britanniques n° 790.195 et n° 804.641.

Il est également connu que de tels catalyseurs doivent, de préférence, comprendre au moins un composé du chrome à un degré de valence égal à 6, en quantité telle que lesdits catalyseurs contiennent au moins 0,05 % en poids de chrome. Il a toutefois été découvert que la polymérisation des alpha-oléfines peut également être réalisée dans de bonnes conditions au moyen de composés du chrome à divers degrés de valence en grande partie inférieurs à 6, ces composés étant obtenus par exemple par réduction de composés du chrome hexavalent avant le début de la polymérisation et/ou pendant la polymérisation elle-même.

Il est connu que ces catalyseurs peuvent être préparés par dépôt d'un composé du chrome tel qu'un oxyde de chrome, ou d'un composé du chrome pouvant être transformé par calcination en oxyde de chrome, sur un support granulaire à base d'oxyde réfractaire, puis par activation par traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter, de telle sorte qu'à la fin du traitement thermique le composé du chrome soit au moins partiellement à l'état hexavalent. Il existe par ailleurs de nombreuses méthodes pour modifier ces catalyseurs notamment en y incorporant des composés du titane, du fluor ou des composés organométalliques.

Il est par ailleurs connu de polymériser en phase gazeuse des alpha-oléfinés en présence de tels catalyseurs notamment sous une pression inférieure à 4 MPa et dans un réacteur à lit fluidisé dans lequel le polymère solide en cours de formation est maintenu à l'état fluidisé au moyen d'un courant ascendant comprenant un mélange gazeux constitué essentiellement d'éthylène et éventuellement d'alpha-oléfine à polymériser. Le mélange gazeux sortant du réacteur est généralement refroidi avant d'être recyclé dans le réacteur, additionné d'une quantité complémentaire d'éthylène et d'alpha-oléfinés éventuelles, correspondant à la quantité consommée. La vitesse de fluidisation dans le réacteur à lit fluidisé doit être suffisamment élevée pour assurer l'homogénéisation du lit fluidisé et pour éliminer efficacement la chaleur dégagée par la réaction de polymérisation. Le catalyseur peut être introduit d'une manière continue ou semi-continue dans le réacteur à lit fluidisé. Le soutirage du polymère fabriqué peut également être effectué de façon continue ou semi-continue. Ainsi, diverses méthodes de fabrication en phase gazeuse de polyoléfinés en présence de ces catalyseurs à base d'oxyde de chrome ont déjà été décrites dans de nombreux brevets, tels que par exemple les brevets britanniques n° 810.948, n° 1.014.205 et n° 1.391.771 et les brevets américains n° 2.936.303, n° 3.002.963, n° 3.023.203 et n° 3.300.457.

L'expérience a cependant montré que quel que soit le catalyseur de ce type utilisé, un certain nombre de difficultés apparaissent dans le contrôle de la réaction de polymérisation en phase gazeuse. Plus particulièrement, dans un procédé de polymérisation à lit fluidisé, il est important de contrôler l'échange de chaleur de la réaction de polymérisation, notamment grâce à la vitesse du courant ascendant assurant la fluidisation, et de ce fait la forme et la dimension des particules de catalyseur sont des paramètres importants. Ainsi, lorsque l'on désire accroître la vitesse de fluidisation jusqu'à des valeurs relativement élevées, telles que par exemple comprises entre 40 et 120 cm/s, en vue d'augmenter le rendement de la réaction de polymérisation, les particules de catalyseur de ce type introduites dans le réacteur à lit fluidisé sont trop fines et sont inévitablement entraînées hors du lit fluidisé, provoquant des réactions indésirables en dehors de ce lit.

L'expérience a également montré que, quel que soit le procédé de polymérisation utilisé, ces catalyseurs à base d'oxyde de chrome présentent une activité initiale nulle avec une période d'induction relativement longue qui rend difficile non seulement le démarrage de la réaction de polymérisation, mais aussi le maintien de conditions constantes de polymérisation dans le milieu réactionnel, telles que la température. Lorsque la polymérisation est réalisée en phase gazeuse au moyen d'un lit fluidisé, on sait que des variations rapides et aléatoires des conditions de polymérisation dans le milieu réactionnel entraînent des risques importants d'échauffements ponctuels et d'éclatements en fines particules des grains formant le lit fluidisé. En particulier, ces échauffements ponctuels peuvent provoquer la formation d'agglomérats, et des prises en masse du polymère à l'intérieur même du lit fluidisé, entraînant généralement l'arrêt de la polymérisation. Ces phénomènes indésirables sont particulièrement fréquents lorsque l'introduction du catalyseur dans le réacteur à lit fluidisé est réalisée d'une façon semi-continue à l'aide d'un dispositif permettant de réduire la quantité de gaz inerte introduite avec le catalyseur et d'accroître de ce fait le rendement de la réaction de polymérisation.

Il a été maintenant trouvé qu'il est possible de résoudre les difficultés citées précédemment et d'obtenir facilement par polymérisation ou copolymérisation en phase gazeuse, sans risque de formation d'agglomérats ni de fines particules, des polymères ou des copolymères d'alpha-oléfines de qualité désirée et de teneur relativement faible en restes catalytiques. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé amélioré de polymérisation d'éthylène ou de copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine en phase gazeuse au moyen d'un lit fluidisé, utilisant des catalyseurs comprenant un composé d'oxyde de chrome, associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique, se présentant sous forme de particules actives de prépolymère, et ayant des caractéristiques granulométriques appropriées, particulièrement adaptées à des vitesses de fluidisation relativement élevées et possédant une activité catalytique initiale suffisante pour assurer une polymérisation ou une copolymérisation régulière.

La présente invention a donc pour objet un procédé de réaction de polymérisation d'éthylène ou de copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine comportant, de préférence, de 3 à 12 atomes de carbone, et plus particulièrement de 3 à 8 atomes de carbone, réaction réalisée en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé, en présence d'un catalyseur comprenant un composé d'oxyde de chrome, associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter, sous une atmosphère non réductrice, de préférence une atmosphère oxydante, procédé caractérisé en ce que le catalyseur est mis en oeuvre sous forme de particules actives de prépolymère, obtenues au cours d'une opération de prépolymérisation consistant à mettre en contact ledit catalyseur avec l'éthylène, seul ou en mélange avec au moins une autre alpha-oléfine comprenant de préférence de 3 à 12 atomes de carbone, de telle sorte que le prépolymère contient de 4×10^{-5} à 3 et de préférence de 10^{-3} à 10^{-1} milliatome-gramme de chrome par gramme.

Les catalyseurs utilisés selon l'invention sont obtenus par un grand nombre de procédés connus, notamment par ceux selon lesquels dans une première étape un composé du chrome tel qu'un oxyde de chrome généralement de formule CrO_3 , ou un composé de chrome pouvant être transformé par calcination en oxyde de chrome, tel que par exemple un nitrate ou un sulfate de chrome, un chromate d'ammonium, un carbonate, un acétate ou un acétylacétonate de chrome ou un chromate de tertio-butyle, est associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire tel que, par exemple, la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de thorium, l'oxyde de titane ou des mélanges ou des coprécipités de deux ou plusieurs de ces oxydes. Dans une seconde étape, le composé de chrome ainsi associé au support granulaire est soumis à une opération dite d'activation par traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter ; la température du traitement thermique est généralement comprise entre 250 et 1200°C, et de préférence comprise entre 350 et 1000°C. Ce traitement thermique est réalisé sous une atmosphère non réductrice, de préférence sous une

atmosphère oxydante, généralement constituée d'un mélange gazeux comprenant de l'oxygène, tel que par exemple l'air. La durée du traitement thermique peut être comprise entre 5 minutes et 24 heures, de préférence comprise entre 30 minutes et 15 heures, de telle sorte qu'à
5 la fin de ce traitement, le composé du chrome se trouve au moins partiellement à l'état hexavalent. La teneur pondérale en chrome du catalyseur ainsi obtenu est généralement comprise entre 0,05 et 30 %, et de préférence comprise entre 0,1 et 3 %.

Les supports granulaires à base d'oxyde réfractaire utilisés
10 dans la préparation des catalyseurs selon l'invention se présentent généralement sous forme de particules solides pouvant avoir un diamètre moyen en masse compris entre 20 et 300 microns. Ces supports granulaires peuvent être obtenus par divers procédés connus, notamment par précipitation des composés de silicium, tels que la silice, à
15 partir d'une solution de silicate d'un métal alcalin, ou bien par coprécipitation d'un gel ou d'un hydrogel d'oxyde réfractaire à partir de solutions comprenant au moins deux composés choisis parmi les composés du silicium, du titane, du zirconium, du thorium ou de l'aluminium. De tels procédés sont en particulier décrits dans les brevets
20 américains n° 4.053.436 et n° 4.101.722.

Une autre méthode de préparation des catalyseurs selon l'invention consiste, tout d'abord, à préparer un support de silice et d'oxyde de titane par calcination d'un composé du titane, tel que le tétraisopropoxyde de titane, déposé sur de la silice, à une température
25 comprise entre 500 et 900°C, sous une atmosphère d'air sec, puis à imprégner ledit support par un composé de chrome, tel que le chromate de tertio-butyle, et à soumettre le produit obtenu à l'opération dite d'activation par traitement thermique. Une telle méthode est décrite, par exemple, dans le brevet américain n° 3.879.362.

30 On peut également utiliser un catalyseur obtenu dans une première étape par coprécipitation d'un gel ou d'un hydrogel tel que celui cité précédemment en présence d'un composé de chrome, de telle sorte que l'on forme un cogel comprenant d'une part au moins un oxyde réfractaire, tel que la silice ou l'alumine, et d'autre part un composé
35 du chrome. Dans une seconde étape, ce cogel est séché, puis soumis à l'opération dite d'activation par traitement thermique.

Une autre technique de préparation des catalyseurs selon l'invention consiste à réaliser l'opération dite d'activation en présence de certains composés du titane, tels que le tétraisopropoxyde de titane, selon une méthode décrite, par exemple, dans le brevet français n° 2.134.743.

Une autre méthode préférée de préparation des catalyseurs selon l'invention consiste à effectuer l'opération dite d'activation en présence de composés du fluor choisis parmi l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate et l'hexafluorosilicate d'ammonium, et éventuellement en présence d'un composé du titane choisi parmi les alcoolates du titane, cette méthode permettant avantageusement d'accroître l'activité de ces catalyseurs ou de modifier les propriétés des polyoléfines produites. Par exemple, le brevet américain n° 3.130.188 décrit un catalyseur supporté à base d'oxyde de chrome, ce catalyseur étant obtenu notamment par l'opération dite d'activation en présence d'un composé du fluor, tel qu'un fluorosilicate d'ammonium. Une autre méthode, décrite dans le brevet britannique n° 1.391.771, consiste à effectuer l'opération dite d'activation du catalyseur supporté à base d'oxyde de chrome en présence d'une part d'un composé du titane, tel qu'un alcoolate de titane, par exemple le tétraisopropoxyde de titane, et d'autre part d'un composé du fluor, tel que l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate ou l'hexafluorosilicate d'ammonium. La teneur en fluor dans ces catalyseurs est, de préférence, comprise entre 0,05 et 8 % en poids.

Selon un autre mode de réalisation, on peut modifier les catalyseurs en les mettant en contact avec des composés organométalliques, tels qu'un alcoolate d'alcoylaluminium, selon une méthode décrite, par exemple, dans le brevet français n° 2.269.537.

On préfère utiliser, selon l'invention, des catalyseurs comprenant un composé du chrome et un composé du titane pour fabriquer des polymères ou des copolymères de l'éthylène ayant en particulier une masse moléculaire moyenne relativement faible. La teneur pondérale en titane de ces catalyseurs est généralement comprise entre 0,1 et 20 % et de préférence comprise entre 0,5 et 8 %.

L'utilisation de ces catalyseurs à base d'oxyde de chrome directement dans un réacteur de polymérisation à lit fluidisé, fonc-

tionnant notamment à une vitesse de fluidisation relativement élevée, est particulièrement difficile du fait que ces catalyseurs se présentent sous forme de particules ayant un diamètre moyen relativement faible et une activité initiale nulle, avec une période d'induction
5 relativement longue, ce qui est néfaste pour un bon fonctionnement d'une polymérisation en phase gazeuse.

Selon l'invention, la transformation du catalyseur en prépolymère qui permet d'éviter cet inconvénient, est réalisée au cours d'une prépolymérisation qui consiste à mettre en contact ledit catalyseur
10 avec l'éthylène, seul ou en mélange avec au moins une autre alpha-oléfine comportant de préférence de 3 à 12 atomes de carbone. On préfère utiliser comme alpha-oléfine en mélange avec l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4-pentène-1 ou l'octène-1. La prépolymérisation peut être effectuée, soit en suspension dans un
15 milieu d'hydrocarbure liquide, soit en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé et/ou muni d'un système d'agitation mécanique, à une température inférieure à celle à laquelle les particules de prépolymère commencent à se ramollir et à former des agglomérats, de préférence une température comprise entre 40 et 115°C.

20 La prépolymérisation peut être réalisée en deux étapes. Dans ce cas, la première étape de prépolymérisation ou étape d'enrobage du catalyseur est effectuée par polymérisation d'éthylène ou copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine au sein d'un milieu d'hydrocarbure liquide. Cette étape peut, en général, se pour-
25 suivre jusqu'à ce que le catalyseur enrobé obtenu contienne de 0,1 à 10 g de polymère ou de copolymère par milliatome-gramme de chrome. La deuxième étape de prépolymérisation peut se dérouler soit également au sein d'un milieu d'hydrocarbure liquide, soit en phase gazeuse ; en général, cette étape peut être poursuivie tout en conservant au cata-
30 lyseur une activité convenable, jusqu'à ce que le prépolymère contienne de 4×10^{-5} à 3, et de préférence de 10^{-3} à 10^{-1} milli-atome-gramme de chrome par gramme. Un prépolymère contenant plus de 3 milliatome-grammes de chrome par gramme présenterait d'une part une
35 granulométrie trop faible pour une utilisation dans un réacteur à lit fluidisé, fonctionnant à vitesse de fluidisation élevée, et d'autre part une activité trop faible au démarrage de la polymérisation. Par

ailleurs, l'utilisation d'un prépolymère contenant moins de 4×10^{-5} milliatome-gramme de chrome par gramme diminuerait beaucoup l'intérêt économique des procédés de polymérisation en phase gazeuse comportant cette étape de prépolymérisation.

5 Le prépolymère se présente avantageusement sous la forme d'une poudre constituée de particules ayant un diamètre moyen en masse compris entre 40 et 1000 microns, de préférence compris entre 80 et 500 microns et plus particulièrement compris entre 100 et 400 microns, qui sont des dimensions compatibles avec une utilisation pour la polymérisation en lit fluidisé.

10 La prépolymérisation peut être réalisée avantageusement en présence d'au moins un composé organométallique (a) d'un métal des groupes I à III de la Classification Périodique des éléments. Le composé organométallique (a) est choisi de préférence parmi les composés organoaluminiques, organomagnésiens et organozinciques ou un mélange de ces composés. Comme composé organoaluminique, on peut choisir un trialcoylaluminium, un hydrure, ou un alcoolate d'alcoylaluminium. On utilise de préférence un trialcoylaluminium, tel que le triéthylaluminium, ou un alcoolate d'alcoylaluminium tel que l'éthoxylate de diéthylaluminium. La quantité de composé organométallique (a) mis en oeuvre dans la prépolymérisation est telle que le rapport atomique de la quantité de métal dudit composé organométallique (a) à la quantité du chrome du catalyseur est compris entre 0,01 et 30, et de préférence compris entre 0,1 et 1.

25 Le composé organométallique (a) est utilisé avantageusement au cours de la prépolymérisation, en vue d'améliorer le démarrage de la réaction de prépolymérisation et notamment de réduire, sinon de supprimer la période d'induction au cours de cette réaction. Par ailleurs, l'expérience a montré que, dans certains cas, la présence d'un composé organométallique (a) tel qu'un alcoolate d'alcoylaluminium pendant la prépolymérisation permet de réduire sensiblement la formation de cires qui sont des produits constitués essentiellement de polymère ou de copolymère soluble dans le n-hexane à 60°C et qui tendent à rendre les particules de prépolymère collantes et à diminuer leur activité en polymérisation. Ainsi, il est particulièrement avantageux de préparer des prépolymères ayant une teneur en polymère ou en

copolymère soluble dans le n-hexane à 60°C inférieure ou égale à 2,0 % en poids.

La prépolymérisation peut également être réalisée en présence d'hydrogène pour contrôler la masse moléculaire du prépolymère produit, notamment si celui-ci est obtenu en présence du composé organo-métallique (a).

Le prépolymère est obtenu sous forme d'une poudre sèche, constituée de particules actives en polymérisation, après séparation du milieu d'hydrocarbure liquide dans lequel il a été éventuellement préparé. Le prépolymère peut ensuite être directement mis en oeuvre dans le réacteur de polymérisation à lit fluidisé, en tant que solide à activité catalytique initiale non nulle.

Il est toutefois préférable de soumettre le prépolymère, avant sa mise en oeuvre dans le réacteur de polymérisation à lit fluidisé, à une ou plusieurs opérations d'extraction au moyen d'un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane, et d'obtenir finalement le prépolymère sous forme d'une poudre, après évaporation de cet hydrocarbure liquide. Ces opérations d'extraction permettent d'éliminer les cires qui peuvent se former pendant la prépolymérisation et qui sont constituées essentiellement de polymère ou de copolymère soluble dans le n-hexane à 60°C. Ces cires sont particulièrement gênantes pendant le séchage des prépolymères, car elles tendent à coller les particules de prépolymère entre elles et à former des agglomérats. Ces cires peuvent ainsi être éliminées efficacement des particules de prépolymère qui peuvent avoir une teneur en polymère ou en copolymère soluble dans le n-hexane à 60°C inférieure ou égale à 2,0 % en poids. Ces opérations d'extractions permettent, en outre, de créer une porosité à l'intérieur des particules de prépolymère et favorisent, en particulier, l'accessibilité de l'éthylène et d'autres alpha-oléfinés aux sites catalytiques. Cette porosité permet également de pouvoir imprégner plus efficacement le prépolymère de composés liquides, tels que des composés organométalliques, et de mieux protéger ainsi les sites actifs contre d'éventuels poisons.

Le prépolymère est finalement mis en contact avec l'éthylène ou avec un mélange d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine dans des conditions de polymérisation ou de copolymérisation en phase

gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé, de préférence en présence d'un composé organométallique (b) d'un métal des groupes I à III de la Classification Périodique des éléments. Comme composé organométallique (b), on peut utiliser les composés organoaluminiques, organomagnésiens et organozinciques ou un mélange de ces composés, et en particulier les trialkylaluminium, les hydrures, et les alcoolates d'alkylaluminium. Le composé organométallique (b) peut être identique ou différent du composé organométallique (a).

La présence du composé organométallique (b) au cours de la polymérisation ou de la copolymérisation en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé permet d'accroître avantageusement le rendement de la réaction. Elle permet de détruire, en particulier, les poisons présents dans le milieu réactionnel et d'améliorer, en outre, le contrôle de la masse moléculaire moyenne, ainsi que la distribution des masses moléculaires du polymère ou du copolymère produit.

Le composé organométallique (b) peut être additionné au prépolymère à la fin de la prépolymérisation, de préférence après les opérations d'extraction au moyen d'un hydrocarbure liquide, mais avant l'introduction dudit prépolymère dans le réacteur à lit fluidisé. Il peut, en particulier, être additionné au prépolymère mis préalablement en suspension dans un hydrocarbure liquide, tel que le n-hexane, et être dans ce cas introduit à l'état pur dans ladite suspension. Le prépolymère est finalement obtenu sous forme de poudre, après évaporation de l'hydrocarbure liquide.

Il est également possible d'introduire pendant la polymérisation ou la copolymérisation le composé organométallique (b) directement dans le réacteur à lit fluidisé, indépendamment du prépolymère. Dans ce cas, il est particulièrement avantageux que le composé organométallique (b) soit préalablement mis en solution dans un hydrocarbure aliphatique saturé comprenant, par exemple, de 4 à 7 atomes de carbone, afin de faciliter sa dispersion dans le lit fluidisé, ainsi que sa mise en contact avec le prépolymère introduit par ailleurs.

Le composé organométallique (b) peut également être mis en oeuvre avantageusement par combinaison des deux méthodes précédentes. Il peut, en particulier, être en partie additionné au prépolymère avant son introduction dans le réacteur à lit fluidisé et en partie

introduit séparément dudit prépolymère dans le réacteur à lit fluidisé. Ces deux parties de composé organométallique (b) peuvent être de nature identique ou différente.

5 Quelle que soit la méthode utilisée pour la mise en oeuvre du composé organométallique (b), celui-ci est utilisé en quantité telle que le rapport atomique de la quantité de métal dudit composé organométallique (b) à la quantité de chrome présent dans le réacteur à lit fluidisé est au plus égal à 100, de préférence compris entre 0,1 et 20 et plus particulièrement compris entre 0,5 et 4.

10 Ainsi, les prépolymères préparés selon l'invention peuvent contenir une quantité de composé organométallique de métal des groupes I à III de la Classification Périodique des éléments, telle que le rapport atomique de la quantité de métal dedit composé organométallique à la quantité de chrome du catalyseur est au plus égal à 130, et
15 de préférence compris entre 0,1 et 21.

La mise en contact du prépolymère avec l'éthylène ou avec un mélange d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine, dans des conditions de polymérisation ou de copolymérisation en lit fluidisé est réalisée par des techniques connues en elles-mêmes. En particulier, le mélange gazeux comprenant l'éthylène et éventuellement au
20 moins une autre alpha-oléfine à polymériser circule suivant un courant ascendant à travers le lit fluidisé, constitué de particules de polymère ou de copolymère en cours de formation. L'éthylène et éventuellement l'autre alpha-oléfine sont introduits dans le réacteur à lit
25 fluidisé à une température telle que le milieu réactionnel soit à une température d'au moins 50°C et avantageusement d'au moins 80°C, mais inférieure à la température à laquelle les particules de polymère ou de copolymère commencent à se ramollir et à former des agglomérats, de préférence inférieure à 115°C.

30 La vitesse de fluidisation du mélange gazeux est de préférence relativement élevée de manière à assurer une bonne homogénéisation du lit fluidisé, sans avoir recours à aucun autre moyen d'homogénéisation notamment mécanique afin d'éliminer efficacement la chaleur dégagée par la polymérisation et d'accroître le rendement de la polymérisation. Cette vitesse de fluidisation est généralement comprise entre
35 environ 40 et 120 cm/s, de préférence comprise entre 50 et 100 cm/s et

plus particulièrement comprise entre 60 et 90 cm/s. En traversant le lit fluidisé, une partie seulement de l'éthylène et de l'autre alpha-oléfine éventuelle se polymérise au contact des particules de polymère ou de copolymère en cours de croissance. La fraction de l'éthylène et de l'autre alpha-oléfine éventuelle qui n'a pas réagi, sort du lit fluidisé et passe à travers un système de refroidissement, destiné à éliminer la chaleur produite au cours de la réaction, avant d'être recyclée dans le réacteur à lit fluidisé, au moyen d'un compresseur.

La pression totale dans le réacteur peut être voisine de la pression atmosphérique, mais est, de préférence, plus élevée afin d'augmenter la vitesse de polymérisation. Elle peut être comprise entre 0,5 et 4 MPa, et de préférence comprise entre 0,8 et 3 MPa.

En vue de contrôler et, en particulier, de réduire la masse moléculaire moyenne des polymères ou des copolymères fabriqués, il est possible non seulement d'augmenter la température de polymérisation, mais aussi d'accroître la quantité de composé organométallique (b), introduite dans le milieu réactionnel et éventuellement d'ajouter au mélange gazeux, circulant dans le réacteur à lit fluidisé, de l'hydrogène en quantité telle que le rapport molaire hydrogène / éthylène et autre alpha-oléfine éventuelle est compris entre 0 et 5, et de préférence compris entre 0,1 et 1.

Le mélange gazeux peut, également, comprendre un gaz inerte en quantité telle que le rapport molaire gaz inerte / éthylène et autre alpha-oléfine éventuelle est compris entre 0 et 5, et de préférence compris entre 0,1 et 2. Ce gaz inerte peut être choisi parmi l'azote, le méthane, l'éthane, le propane ou un mélange de ces gaz. Il permet, en particulier, d'améliorer sensiblement l'élimination de la chaleur de la réaction et de modifier favorablement la cinétique de la polymérisation.

Le mélange gazeux peut comprendre, outre l'éthylène, une ou plusieurs autres alpha-oléfines comprenant, de préférence, de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence choisies parmi le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4-pentène-1 et l'octène-1.

Selon l'invention, la polymérisation ou la copolymérisation est avantageusement arrêtée, lorsque le polymère ou le copolymère contient de préférence moins de 10^{-5} milliatome-gramme de chrome par

gramme.

Il est ainsi possible de fabriquer, dans des conditions industrielles très satisfaisantes et très simplifiées, un grand nombre de polymères d'éthylène et de copolymères d'éthylène et d'autre alpha-oléfine, tels que les polyéthylènes de haute densité (densité supérieure ou égale à 0,940), parmi lesquels on distingue les homopolymères d'éthylène et les copolymères d'éthylène et d'autre alpha-oléfine comportant, de préférence, de 3 à 12 atomes de carbone, ayant une teneur pondérale en motifs dérivés de l'éthylène supérieure ou égale à environ 97 %, ou les polyéthylènes de basse densité linéaires (densité comprise entre 0,900 et 0,940), constitués de copolymère d'éthylène et d'une ou plusieurs autres alpha-oléfines comportant, de préférence, de 3 à 12 atomes de carbone, ayant une teneur pondérale en motifs dérivés de l'éthylène comprise environ entre 80 et 97 %.

Les polymères d'éthylène et les copolymères d'éthylène et d'autre alpha-oléfine obtenus selon la présente invention ont l'avantage de présenter une répartition des masses moléculaires relativement large. Celle-ci peut être caractérisée par le rapport entre la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , et la masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , des polymères ou copolymères, mesurées par chromatographie par perméation de gel (GPC), ce rapport étant supérieur généralement à 6. Cette répartition des masses moléculaires peut être également caractérisée par le paramètre d'écoulement, n , qui est supérieur à 1,8 et généralement supérieur à 2,0, ce paramètre d'écoulement étant calculé selon l'équation suivante :

$$n = \log (IF_{21,6} / IF_{8,5}) / \log (21,6/8,5)$$

dans laquelle $IF_{21,6}$ et $IF_{8,5}$ sont les indices de fluidité des polymères ou copolymères mesurés à 190°C sous une charge respectivement de 21,6 kg (norme ASTM.D 1238-57 T, condition F) et de 8,5 kg.

Mesure de la répartition des masses moléculaires.

La répartition des masses moléculaires d'un polymère ou d'un copolymère est calculée suivant le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , à la masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , du polymère ou du copolymère, à partir d'une courbe de répartition des

masses moléculaires obtenue au moyen d'un chromatographe par perméation sur gel de marque "DU PONT" Type "860" (High Temperature Size Exclusion Chromatograph), muni d'une pompe de marque "DU PONT" Type "870", les conditions opératoires étant les suivantes :

- 5 - solvant : trichloro-1,2,4 benzène
- débit solvant : 0,8 ml/minute
- trois colonnes de marque "DU PONT" avec un garnissage "Zorbax", de granulométrie 6 microns et de porosité 60 Å, 1000 Å et 4000 Å respectivement sont utilisées
- 10 - température : 150°C
- concentration échantillon : 0,15 % en poids
- volume d'injection : 300 microlitres
- détection par infra-rouge, à la longueur d'onde de 3,425 microns, au moyen d'une cellule de 1 mm d'épaisseur
- 15 - étalonnage à l'aide d'un polyéthylène haute densité vendu par BP CHIMIE S.A. sous l'appellation commerciale "NATENE 6055"® : $M_w = 70\ 000$ et $M_w/M_n = 3,8$.

20 Méthode de détermination du diamètre moyen en masse (D_m) des particules de support, de catalyseur, de prépolymère, et de polymère ou de copolymère.

Le diamètre moyen en masse (D_m) des particules de support, de catalyseur, de prépolymère et de polymère ou de copolymère est mesuré à partir d'observations microscopiques, au moyen de l'analyseur d'images OPTOMAX (Micro - Measurements Ltd. - Grande-Bretagne). Le principe de la mesure consiste à obtenir à partir de l'étude expérimentale par microscopie optique d'une population de particules une table d'effectifs où est donné le nombre (n_i) de particules appartenant à chaque classe (i) de diamètres, chaque classe (i) étant caractérisée par un diamètre intermédiaire (d_i), compris entre les limites de ladite classe. Suivant la norme française homologuée NF X 11-630 de Juin 1981, D_m est fourni par la formule suivante :

35 diamètre moyen en masse :
$$D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

La mesure par l'analyseur d'images OPTIMAX est réalisée au moyen d'un microscope inversé qui permet l'examen des suspensions de particules de support, de catalyseur, de prépolymère, de polymère ou de copolymère avec un grossissement compris entre 16 et 200 fois. Une
5 caméra de télévision reprend les images données par le microscope inversé et les transmet à un ordinateur qui analyse les images ligne par ligne et point par point sur chaque ligne, en vue de déterminer les dimensions ou diamètres des particules, puis de les classer.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.
10

Exemple 1

Préparation du catalyseur.

On soumet pendant 5 heures à un traitement thermique à 815°C, dans un réacteur à lit fluidisé, à l'aide d'un courant d'air sec, une
15 poudre de catalyseur vendu par JOSEPH CROSFIELD AND SONS (Warrington, Grande-Bretagne) sous l'appellation commerciale "EP 20"^(R). Ce catalyseur constitué d'oxyde de chrome, de formule CrO_3 , associé à un support de silice, contient 1 % en poids de chrome. Après traitement et refroidissement à la température ambiante (20°C), le catalyseur (A) obtenu se présente sous forme d'une poudre constituée de
20 particules ayant un diamètre moyen en masse de 125 microns. Il est maintenu sous atmosphère d'azote pendant sa conservation.

Prépolymérisation en suspension.

25 Dans un réacteur de 1000 litres en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation, tournant à 140 tours par minute, on introduit sous atmosphère d'azote 500 litres de n-hexane qu'on chauffe à 75°C, puis 264 millimoles de diéthyléthoxyaluminium et 5,5 kg du catalyseur (A) préparé précédemment. On introduit ensuite de l'éthylène suivant
30 un débit de 15 kg/h, pendant 4 heures. Au bout de ce temps, on maintient la suspension de prépolymère ainsi obtenue à la température de 75°C pendant 30 minutes, afin de consommer au maximum l'éthylène qui n'a pas réagi. Le réacteur est ensuite dégazé, puis refroidi à 60°C.

On ajoute 300 litres de n-hexane préalablement chauffé à 60°C
35 à la suspension de prépolymère que l'on maintient dans ces conditions, sous agitation, pendant 15 minutes, avant d'extraire de cette suspen-

sion environ 300 litres de la phase liquide. On répète cette opération deux fois, puis on refroidit la suspension de prépolymère à la température ambiante (20°C) et on y ajoute 2120 millimoles de triéthylaluminium. Après séchage sous azote, on obtient environ 60 kg de prépolymère (B) sous forme d'une poudre constituée de particules ayant un diamètre moyen en masse de 190 microns et contenant $1,6 \times 10^{-2}$ milliatome-gramme de chrome par gramme et moins de 2,0 % en poids de polymère soluble dans le n-hexane à 60°C.

10 Polymérisation en lit fluidisé.

On opère à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé en acier inoxydable de 45 cm de diamètre, la fluidisation étant assurée par un mélange gazeux ascendant animé d'une vitesse de 82 cm/s, à la température de 96°C ; ce mélange gazeux est constitué d'éthylène et d'azote, la pression partielle (pp) de ces deux constituants étant les suivantes :

pp éthylène : 1,05 MPa
pp azote : 0,95 MPa

On introduit dans ce réacteur 70 kg d'une poudre anhydre de polyéthylène soigneusement dégazée à titre de poudre de charge. On introduit ensuite dans ce réacteur d'une manière séquencée, à la fréquence d'une fois toutes les 5 minutes, 4,7 g du prépolymère (B) préparé précédemment.

Au bout d'environ 3 heures, la production de polyéthylène étant devenue régulière, on introduit en continu dans le réacteur 10 ml/h de la solution molaire de tri-n-octylaluminium dans le n-hexane. Par un soutirage séquencé, on recueille environ 30 kg/h de poudre de polyéthylène, afin de maintenir le lit fluidisé à une hauteur constante dans le réacteur. Après 8 heures de fonctionnement dans ces conditions, la poudre de charge introduite initialement dans le réacteur est pratiquement totalement éliminée et on obtient une poudre de polyéthylène ayant les caractéristiques suivantes :

- densité : 0,950 (à 20°C) ;
- teneur en chrome : inférieure à 2 ppm ;
- indice de fluidité, $IF_{21,6}$, mesuré à 190°C sous une charge de 21,6 kg : 2,0 g/10 minutes ;

- masse volumique apparente : $0,43 \text{ g/cm}^3$;
- diamètre moyen en masse des particules : 900 microns
- paramètre d'écoulement, n : 2,5 ;
- taux d'insaturation de type vinyle, vinylidène et vinylène respectivement égaux à 0,111, 0,013 et 0,005 pour 100 atomes de carbone.

Exemple 2

Préparation du catalyseur.

10 Un catalyseur comprenant 1 % en poids de chrome sous forme d'oxyde de chrome de formule CrO_3 et 2 % en poids de titane sous forme d'oxyde de titane de formule TiO_2 , associé à un support granulaire de silice ayant un volume de pore élevé (supérieur à 1,8 ml/g) est obtenu
15 après traitement thermique à 850°C pendant 5 heures dans un réacteur à lit fluidisé, à l'aide d'un courant d'air sec. Le catalyseur obtenu (C) est refroidi à la température ambiante (20°C) et se présente sous forme d'une poudre constituée de particules ayant un diamètre moyen en masse de 150 microns. Il est maintenu sous atmosphère d'azote pendant sa conservation.

20

Prépolymérisation en suspension.

On opère exactement comme à l'exemple 1, excepté le fait qu'au lieu d'utiliser le catalyseur (A), on utilise le catalyseur (C). On obtient ainsi environ 60 kg de prépolymère (D) ayant un diamètre moyen
25 en masse de 300 microns et contenant $1,7 \times 10^{-2}$ milliatome-gramme de chrome par gramme et moins de 2,0 % en poids de polymère soluble dans le n-hexane à 60°C .

Polymérisation en lit fluidisé.

30 On opère à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé en acier inoxydable de 45 cm de diamètre, la fluidisation étant assurée par un mélange gazeux ascendant animé d'une vitesse de 82 cm/s, à la température de 98°C ; ce mélange gazeux est constitué d'hydrogène, d'éthylène et d'azote, les pressions partielles (pp) de ces trois constituants
35 étant les suivantes :

pp hydrogène = 0,36 MPa
pp éthylène = 1,05 MPa
pp azote = 0,593 MPa.

5 On introduit dans ce réacteur 70 kg d'une poudre anhydre de polyéthylène soigneusement dégazée à titre de poudre de charge. On introduit ensuite dans ce réacteur d'une manière séquencée, à la fréquence d'une fois toutes les 5 minutes, 4 g du prépolymère (D) préparé précédemment.

10 Au bout d'environ 3 heures, la production de polyéthylène étant devenue régulière, on introduit en continu dans le réacteur 10 ml/h de la solution molaire de tri-n-octylaluminium dans le n-hexane. Par un soutirage séquencé, on recueille environ 28 kg/h de poudre de polyéthylène, afin de maintenir le lit fluidisé à une hauteur constante dans le réacteur. Après 8 heures de fonctionnement dans
15 ces conditions, la poudre de charge introduite initialement dans le réacteur est pratiquement totalement éliminée et on obtient une poudre de polyéthylène ayant les caractéristiques suivantes :

- densité : 0,953 (à 20°C) ;
- teneur en chrome : inférieure à 2 ppm ;
- 20 - indice de fluidité ($IF_{8,5}$), mesuré à 190°C sous une charge de 8,5 kg : 1,5 g/10 minutes ;
- masse volumique apparente : 0,40 g/cm³ ;
- diamètre moyen en masse des particules : 1500 microns
- largeur de la répartition des masses moléculaires,
25 M_w/M_n : 7,7 ;
- paramètre d'écoulement, n : 2,15 ;
- taux d'insaturation de type vinyle, vinylidène et vinylène respectivement égaux à 0,113, 0,014 et 0,006 pour
30 100 atomes de carbone

Exemple 3

Polymérisation en lit fluidisé.

35 On opère exactement comme à l'exemple 2, excepté le fait que la fluidisation est assurée par un mélange gazeux constitué d'hydrogène, d'éthylène et d'azote, les pressions partielles (pp) de ces trois constituants étant les suivantes :

pp hydrogène : 0,704 MPa

pp éthylène : 1,05 MPa

pp azote : 0,246 MPa

5 On obtient une poudre de polyéthylène ayant les caractéristiques suivantes :

- densité : 0,953 (à 20°C) ;
- teneur en chrome : inférieure à 2 ppm ;
- indice de fluidité, IF_{8,5} : 3 g/10 minutes ;
- masse volumique apparente : 0,40 g/cm³ ;
- 10 - diamètre moyen en masse des particules : 1500 microns ;
- Mw/Mn : 7,5
- paramètre d'écoulement, n : 2,10 ;
- taux d'insaturation de types vinyle, vinylidène et vinylène respectivement égaux à 0,115, 0,012 et 0,008 pour
- 15 100 atomes de carbone.

Exemple 4

Copolymérisation en lit fluidisé.

20 On opère à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé en acier inoxydable de 45 cm de diamètre, la fluidisation étant assurée par un mélange gazeux ascendant animé d'une vitesse de 82 cm/s, à la température de 90°C ; le mélange gazeux est constitué d'hydrogène, d'éthylène, de butène-1 et d'azote, les pressions partielles (pp) de ces quatre constituants étant les suivantes :

25 pp hydrogène : 0,204 MPa
pp éthylène : 1,05 MPa
pp butène-1 : 0,021 MPa
pp azote : 0,725 MPa

30 On introduit dans ce réacteur 70 kg d'une poudre anhydre de polyéthylène soigneusement dégazée à titre de poudre de charge. On introduit ensuite dans ce réacteur d'une manière séquencée, à la fréquence d'une fois toutes les 5 minutes, 3,2 g du prépolymère (D) préparé à l'exemple 2.

35 Au bout d'environ 3 heures, la production de copolymère d'éthylène et de butène-1 étant devenue régulière, on introduit en continu dans le réacteur 10 ml/h de la solution molaire de tri-n-

octylaluminium dans le n-hexane. Par un soutirage séquencé, on recueille environ 30 kg/h de poudre de copolymère, afin de maintenir le lit fluidisé à une hauteur constante dans le réacteur. Après 8 heures de fonctionnement dans ces conditions, la poudre de charge
5 introduite initialement dans le réacteur est pratiquement totalement éliminée et on obtient une poudre de copolymère d'éthylène et de butène-1 ayant les caractéristiques suivantes :

- densité : 0,938 (à 20°C) ;
- teneur pondérale en motif dérivé du butène-1 : 1,3 %
- 10 - teneur en chrome : inférieure à 2 ppm ;
- indice de fluidité, $IF_{8,5}$: 6,1 g/10 minutes ;
- masse volumique apparente : 0,38 g/cm³ ;
- diamètre moyen en masse des particules : 1600 microns ;
- Mw/Mn : 7
- 15 - paramètre d'écoulement, n : 2,10 ;
- taux d'insaturation de types vinyle, vinylidène et vinylène respectivement égaux à 0,118, 0,015 et 0,005 pour 100 atomes de carbone.

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé de polymérisation d'éthylène ou de copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine, en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé, en présence d'un catalyseur comprenant un composé d'oxyde de chrome, associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter, sous une atmosphère non réductrice, de préférence une atmosphère oxydante, procédé caractérisé en ce que le catalyseur est mis en oeuvre sous forme de particules actives de prépolymère, obtenues au cours d'une opération de prépolymérisation consistant à mettre en contact ledit catalyseur avec l'éthylène, seul ou en mélange avec au moins une autre alpha-oléfine de telle sorte que le prépolymère contient de 4×10^{-5} à 3, et de préférence de 10^{-3} à 10^{-1} milliatome-gramme de chrome par gramme.
- 2/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que la teneur pondérale en chrome du catalyseur est compris entre 0,05 et 30 %, et de préférence compris entre 0,1 et 3 %.
- 3/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que le catalyseur comprend, outre un composé d'oxyde de chrome, un composé du titane, en quantité telle que la teneur pondérale en titane dudit catalyseur est compris entre 0,1 et 20 %, et de préférence compris entre 0,5 et 8 %.
- 4/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que le support granulaire à base d'oxyde réfractaire est choisi parmi la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de thorium, l'oxyde de titane ou des mélanges en des coprécipités de deux ou plusieurs de ces oxydes.
- 5/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que l'activation par traitement thermique du catalyseur est réalisée en présence de composés du fluor, choisis parmi l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate et l'hexafluorosilicate d'ammonium, et éventuellement en présence d'un composé du titane choisi parmi les alcoolates du titane.
- 6/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce

que le prépolymère se présente sous forme d'une poudre constituée de particules ayant un diamètre moyen en masse compris entre 40 et 1000 microns, et de préférence compris entre 80 et 500 microns.

7/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que la prépolymérisation est réalisée en suspension dans un milieu d'hydrocarbure liquide, à une température inférieure à celle à laquelle les particules de prépolymère commencent à se ramollir et à former des agglomérats, de préférence une température comprise entre 40 et 115°C.

8/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que la prépolymérisation est réalisée en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé et/ou muni d'un système d'agitation mécanique, à une température inférieure à la température à laquelle les particules de polymère ou de copolymère commencent à se ramollir et à former des agglomérats, de préférence une température comprise entre 40 et 115°C.

9/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que la prépolymérisation est réalisée par polymérisation d'éthylène ou copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine en deux étapes, la première étape ou étape d'enrobage du catalyseur étant réalisée au sein d'un milieu d'hydrocarbure liquide, de telle sorte que le catalyseur enrobé contient de 0,1 à 10 g de polymère ou de copolymère par milliatome-gramme de chrome, la deuxième étape étant réalisée soit au sein d'un milieu d'hydrocarbure liquide, soit en phase gazeuse.

10/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que la prépolymérisation est réalisée en présence d'un composé organométallique (a) d'un métal des groupes I à III de la Classification Périodique des éléments, en quantité telle que le rapport atomique de la quantité de métal dudit composé organométallique (a) à la quantité de chrome du catalyseur est compris entre 0,01 et 30, et de préférence compris entre 0,1 et 1.

11/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que le prépolymère est soumis, avant sa mise en oeuvre dans le réacteur à lit fluidisé, à une ou plusieurs opérations d'extraction au moyen d'un hydrocarbure liquide, de telle sorte que la teneur du prépolymère en polymère ou copolymère soluble dans le n-hexane à 60°C est

inférieure ou égale à 2,0 % en poids.

12/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que le prépolymère est mis en contact avec l'éthylène ou avec un mélange d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine dans des conditions de polymérisation ou de copolymérisation en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé, en présence d'un composé organométallique (b) d'un métal des groupes I à III de la Classification Périodique des éléments, en quantité telle que le rapport atomique de la quantité de métal dudit composé organométallique (b) à la quantité de chrome du catalyseur présent dans le réacteur est au plus égal à 100, et de préférence compris entre 0,1 et 20.

13/ Procédé selon la revendication 12/, caractérisé en ce que le composé organométallique (b) est mis en oeuvre soit par addition au prépolymère avant son introduction dans le réacteur à lit fluidisé, soit par introduction dans le réacteur à lit fluidisé indépendamment du prépolymère, soit par combinaison de ces deux méthodes.

14/ Procédé selon les revendications 10/ et 12/, caractérisé en ce que les composés organométalliques (a) et (b) sont choisis parmi les composés organoaluminiques, organomagnésiens et organozinciques.

15/ Procédé selon la revendication 14/, caractérisé en ce que les composés organométalliques (a) et (b) sont des trialkylaluminium, des hydrures ou des alcoolates d'alkylaluminium.

16/ Procédé selon la revendication 14/, caractérisé en ce que les composés organométalliques (a) et (b) sont de nature identique ou différente.

17/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que la polymérisation ou la copolymérisation en phase gazeuse dans le réacteur à lit fluidisé est réalisée à l'aide d'un mélange gazeux comprenant l'éthylène et éventuellement au moins une autre alpha-oléfine et circulant à une vitesse de fluidisation comprise entre 40 et 120 cm/s, et de préférence comprise entre 50 et 100 cm/s, sous une pression totale comprise entre 0,5 et 4 MPa, à une température d'au moins 50°C et inférieure à la température à laquelle les particules de polymère ou de copolymère commencent à se ramollir et à former des agglomérats, de préférence inférieure à 115°C.

- 18/ Procédé selon la revendication 17/, caractérisé en ce que le mélange gazeux comprend de l'hydrogène en quantité telle que le rapport molaire hydrogène/éthylène et autre alpha-oléfine éventuelle est compris entre 0 et 5, et de préférence compris entre 0,1 et 1.
- 5 19/ Procédé selon la revendication 17/, caractérisé en ce que le mélange gazeux comprend un gaz inerte en quantité telle que le rapport molaire gaz inerte / éthylène et autre alpha-oléfine éventuelle est compris entre 0 et 5, et de préférence compris entre 0,1 et 2.
- 10 20/ Procédé selon la revendication 19/, caractérisé en ce que le gaz inerte est choisi parmi l'azote, le méthane, l'éthane, le propane ou un mélange de ces gaz.
- 21/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que l'alpha-oléfine utilisée en mélange avec l'éthylène comprend de 3
15 à 12 atomes de carbone est choisie de préférence parmi le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4-pentène-1 et l'octène-1.
- 22/ Particules de prépolymère d'éthylène ou de prépolymère d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine comprenant un catalyseur constitué d'un composé d'oxyde de chrome, associé à un support
20 granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter, ces particules de prépolymère ayant une teneur en chrome comprise entre 4×10^{-5} et 3, et de préférence comprise entre 10^{-3} et 10^{-1}
25 milliatome-gramme de chrome par gramme, présentant un diamètre moyen en masse compris entre 40 et 1000 microns et de préférence compris entre 80 et 500 microns et possédant une activité catalytique initiale non nulle.
- 23/ Particules de prépolymère, selon la revendication 22/,
30 caractérisées en ce qu'elles contiennent une quantité de composé organométallique de métal des groupes I à III de la Classification Périodique des éléments, telle que le rapport atomique de la quantité de métal dedit composé organométallique à la quantité de chrome du catalyseur est au plus égal à 130 et de préférence compris entre 0,1
35 et 21.

- 24/ Particules de prépolymère selon la revendication 23/, caractérisées en ce que le composé organométallique est choisi parmi les composés organométalliques, organomagnésiens et organozinciques, ou un mélange de ces composés.
- 5 25/ Particules de prépolymère selon la revendication 22/, caractérisées en ce que leur teneur en polymère ou en copolymère soluble dans le n-hexane à 60°C est inférieure ou égale à 2,0 % en poids.