

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 mai 2007 (18.05.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/054223 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 17/00 (2006.01) C08F 210/12 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, Rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/010452

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.
[CH/CH]; Route Louis Braille 10 et 12, CH-1763,
Granges-Paccot (CH). TOTAL PETROCHEMICALS
FRANCE [FR/FR]; 4, 8 Cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Angel, F-75794
Paris Cedex 16 (FR). ECOLE SUPERIEURE DE
CHIMIE-PHYSIQUE-ELECTRONIQUE DE LYON
(CPE) [FR/FR]; 43, boulevard du 11 Novembre 1918, BP
2077, F-69616 Villeurbanne Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
31 octobre 2006 (31.10.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

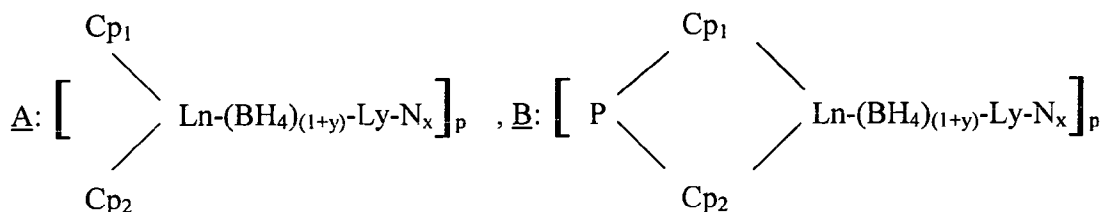
(30) Données relatives à la priorité :
0511416 9 novembre 2005 (09.11.2005) FR

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : THUIL-
LIEZ, Julien [FR/FR]; 32, rue Sully, F-63100 Clermont-

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: BOROHYDRIDE METALLOCENE COMPLEX OF A LANTHANIDE, CATALYTIC SYSTEM INCLUDING SAID COMPLEX, POLYMERISATION METHOD USING SAME AND ETHYLENE/BUTADIENE COPOLYMER OBTAINED USING SAID METHOD

(54) Titre : COMPLEXE METALLOCENE BOROHYDRURE D'UN LANTHANIDE, SYSTEME CATALYTIQUE L'INCORPORANT, PROCEDE DE POLYMERISATION L'UTILISANT ET COPOLYMERE ETHYLENE/BUTADIENE OBTENU PAR CE PROCEDE



(57) Abstract: The invention relates to a borohydride metallocene complex of a lanthanide, the preparation method thereof, a catalytic system including said borohydride metallocene complex and a method for the copolymerisation of olefins using said catalytic system. The inventive complex has one of the following formulas (A and B), wherein, in formula A, two ligands Cp₁ and Cp₂ are linked to the lanthanide Ln, such as Nd, said ligands each consisting of a cyclopentadienyl group, and, in formula B, a ligand molecule is linked to the lanthanide Ln, said ligand molecule consisting of two cyclopentadienyl groups Cp₁ and Cp₂ which are interlinked by means of a bridge P having formula MR₁R₂, in which M is an element from column IVA, such as Si, and R₁ and R₂, which may be identical or different, represent an alkyl group having between 1 and 20 carbon atoms. According to the invention, L represents an alkali metal, such as Li, N represents a molecule of a complexing solvent, such as THF, x is an integer or a non-integer which is greater than 0, p is an integer which is equal to or greater than 1 and y is an integer which is equal to or greater than 0.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide, son procédé de préparation, un système catalytique incorporant un complexe métallocène borohydrure, un procédé de copolymérisation d'oléfines au moyen de ce système catalytique. Un complexe selon l'invention répond à l'une ou l'autre des formules suivantes A et B: où, dans la formule A, sont reliées au lanthanide Ln, tel que le Nd, deux ligands Cp₁ et Cp₂, constitués chacun d'un groupe cyclopentadiényle et où, dans la formule B, est reliée au lanthanide Ln une molécule de ligand, constituée de deux groupes cyclopentadiényle Cp₁ et Cp₂ qui sont reliés entre eux par un pont P de formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA tel que Si, où R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, où L représente un métal alcalin tel que Li, où N représente une molécule d'un solvant complexant tel que le THF, où x est un nombre entier ou non supérieur à 0, et où p est un nombre entier égal ou supérieur à 1 et y est un nombre entier qui est égal ou supérieur à 0.

WO 2007/054223 A2



Ferrand (FR). **BOISSON, Christophe** [FR/FR]; 303 bis Rue de l'Eglise, F-01390 Tramoyes (FR). **SPITZ, Roger** [FR/FR]; 30, rue Jean Broguin, F-69006 Lyon (FR).

(74) **Mandataire : HIEBEL, Robert**; M.F.P. Michelin, SGD/LG/PI- F35 - Ladoux, 23, place des carmes Dechaux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**COMPLEXE METALLOCENE BOROHYDRURE D'UN LANTHANIDE,
SYSTEME CATALYTIQUE L'INCORPORANT, PROCEDE DE
POLYMERISATION L'UTILISANT ET COPOLYMERE
ETHYLENE/BUTADIENE OBTENU PAR CE PROCEDE**

5

La présente invention concerne un complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide, son procédé de préparation, un système catalytique incorporant un complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide, un procédé de polymérisation d'au moins une oléfine au moyen d'un tel système catalytique.

10

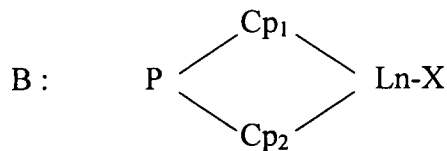
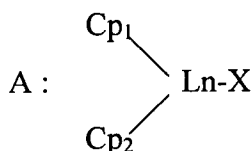
Pour la copolymérisation de l'éthylène et d'un diène conjugué, il est connu d'utiliser des systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes halogénés de lanthanides.

15

Le document de brevet EP-A-1 092 731 enseigne d'utiliser, pour l'obtention de copolymères d'éthylène et d'un diène conjugué, un système catalytique comprenant :

- d'une part, un complexe organométallique représenté par l'une des formules génériques suivantes A ou B :

20



où Ln représente un métal d'un lanthanide dont le numéro atomique peut aller de 57 à 71,

25

où X représente un halogène pouvant être le chlore, le fluor, le brome ou l'iode, où Cp₁ et Cp₂ comprennent chacun un, groupe cyclopentadiényle ou fluorényle qui est substitué ou non et où P est un pont répondant à la formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA de la classification périodique de Mendeleev, et où R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et

30

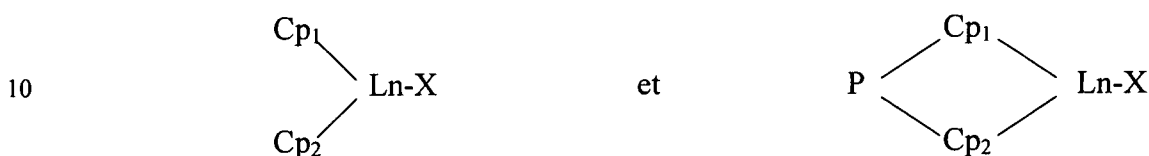
- d'autre part, un co-catalyseur qui est choisi parmi un groupe comprenant un alkyl magnésium, un alkyl lithium, un alkyl aluminium, ou un réactif de Grignard, ou qui est constitué d'un mélange de ces constituants.

- 2 -

Le document de brevet WO-A-2004/035639 au nom des Demanderesses enseigne d'utiliser, pour l'obtention de copolymères d'éthylène et de butadiène, un système catalytique comprenant :

5

(i) un complexe métallocène de lanthanide représenté par l'une ou l'autre des formules suivantes :



où Ln représente un métal d'un lanthanide dont le numéro atomique peut aller de 57 à 71,

15 où X représente un halogène pouvant être le chlore, le fluor, le brome ou l'iode, où, dans la première formule, sont reliées audit métal Ln deux molécules de ligands Cp₁ et Cp₂ identiques ou différentes, constituées chacune d'un groupe fluorényle qui est substitué ou non, et

où, dans la seconde formule, est reliée audit métal Ln, une molécule de ligand 20 constituée de deux groupes fluorényle Cp₁ et Cp₂ identiques ou différents qui sont substitués ou non et qui sont reliés entre eux par un pont P répondant à la formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA de la classification périodique de Mendeleev, et où R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et

25

(ii) un co-catalyseur appartenant au groupe constitué par un alkyl magnésium, un alkyl lithium, un alkyl aluminium, un réactif de Grignard, ou qui est constitué d'un mélange de ces constituants.

D'autres systèmes catalytiques à base de complexes mono-cyclopentadiényle de type borohydrure de lanthanide sont notamment connus dans la littérature pour l'homopolymérisation de dioléfines.

5

On peut par exemple citer l'article de D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2333-2336, qui mentionne un complexe de formule $(C_5H(iPr)_4)Ln(BH_4)_2(THF)$ incluant un ligand mono-cyclopentadiényle substitué par un groupe iso-propyle (*iPr*), où THF est le tétrahydrofurane, pour l'homopolymérisation de l'isoprène ou du styrène après alkylation par un co-catalyseur de type organolithien.

Plus récemment, l'article de F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules* **2005**, 38, 3162-3169 a divulgué l'utilisation d'un complexe similaire de formule $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(THF)_2$ incluant un ligand mono-cyclopentadiényle penta-substitué, où *nPr* est un groupe n-propyle, pour la polymérisation stéréospécifique 1,4-trans de l'isoprène après alkylation par un co-catalyseur de type dialkylmagnésien.

On peut également citer les travaux de M. Visseaux et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, (2006), pages 86-92, qui ont divulgué que le métallocène $Cp^*_2Nd(BH_4)(THF)$ lorsqu'il est utilisé en association avec du butyléthylmagnésium, même en présence d'un important excès de THF, constitue un catalyseur très actif de l'éthylène et en présence d'une quantité stoechiométrique de butyléthylmagnésium permettant la polymérisation stéréospécifique 1,4-trans de l'isoprène.

Le document de brevet chinois 1 286 256 divulgue, à titre de catalyseur de polymérisation pour la préparation de polyméthacrylates, un complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide comportant une molécule de ligand constituée d'un groupe fluorényle répondant à la formule suivante :

- 4 -

$\{[(X_1)_2(R_7)(C_5R_1R_2R_3R_4)(C_{13}H_6R_5R_6)]MX_2(L)_n\}_m$, où :

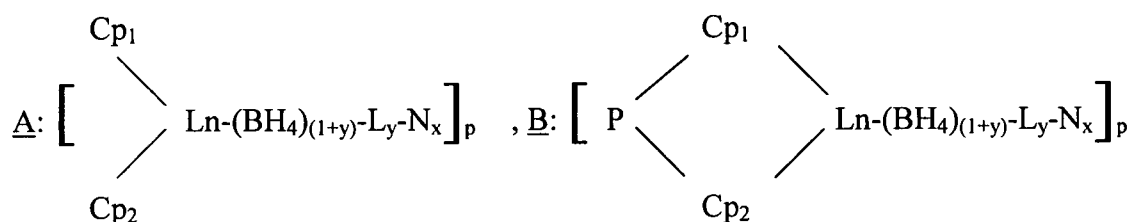
- X_1 représente un groupe alkyle possédant de 1 à 4 C ou un groupe phényle,
 5 $X_2 =$ représente Cl, BH_4 , H, un groupe alkyle possédant de 1 à 4 atome de carbone $N[Si(CH_3)_3]_2$, $CH_2[Si(CH_3)_3]$ ou du tetrahydrofuranne,
 R_1, R_3, R_4 représente H ou le radical CH_3 ,
 R_2 représente H,
 R_5, R_6 représentent H, un groupe alkyle possédant de 1 à 4 atomes de carbone ou
 10 $Si(CH_3)_3$,
 R_7 représente Si, C, Ge ou Sn,
 M représente un lanthanide, le yttrium ou le scandium,
 L représente $Si(CH_3)_3$, $Li(THF)_4$, [éther couronne Y] ou [éther couronne Y]-2,4-époxy hexacycle,
 15 n représente 0 ou 1 et $m = 1$ ou 2 (si $m = 2$, $n = 0$),
 Y est un métal monovalent.

Une autre voie de recherche récente a concerné des complexes métallocènes borohydrures de lanthanides incluant un ligand à base de deux groupes
 20 cyclopentadiényle. On peut par exemple citer les travaux de S. M. Cendrowski-Guillaume et al., *Organometallics* 2000, 19,5654-5660 et *Macromolecules* 2003, 36, 54-60, qui ont divulgué l'utilisation d'un tel complexe métallocène, de formule $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$, où Me est un groupe méthyle et ou Sm est le samarium, pour catalyser spécifiquement la polymérisation de l' ϵ -caprolactone par ouverture de cycles.

25

A ce jour, la copolymérisation d'oléfines et de diènes conjugués à l'aide de complexes métallocènes borohydrures de lanthanides n'a pas été démontrée et reste un objectif à atteindre.

Un but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient, et ce but est atteint en ce que les Demanderesses viennent de découvrir qu'un complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide répondant à l'une ou l'autre des deux formules suivantes A et B :



où Ln est un lanthanide dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71, inclusivement,

où, dans la formule A, sont reliées à Ln deux ligands Cp₁ et Cp₂, choisis chacun parmi les groupes cyclopentadiényle ou fluorényle, identiques ou différents, substitués ou non, Cp₁ et Cp₂ ne pouvant toutefois pas représenter deux groupes fluorényle,

où, dans la formule B, est relié à Ln un ligand, constitué de deux groupes Cp₁ et Cp₂, choisis parmi les groupes cyclopentadiényle ou fluorényle, identiques ou différents, substitués ou non, Cp₁ et Cp₂ ne pouvant toutefois pas représenter deux groupes fluorényle, et qui sont reliés entre eux par un pont P répondant à la formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA de la classification de Mendeleev, et où R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

où L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium, où N représente une molécule d'un solvant complexant, tel qu'un éther, où x est un nombre entier ou non qui est supérieur à 0, où y est un nombre entier qui est égal ou supérieur à 0, et où p est un nombre entier qui est égal à 1 ou 2, est utilisable en association avec un co-catalyseur d'alkylation choisi dans le groupe constitué par un alkyl magnésium, un alkyl lithium, un réactif de Grignard et un mélange d'un alkyl lithium et d'un alkyl aluminium pour la copolymérisation d'oléfines et, en particulier, pour la copolymérisation de mono-oléfines et de diènes conjugués et

- 6 -

encore plus spécifiquement pour l'obtention, avec une activité catalytique élevée, de copolymères d'éthylène et de butadiène.

A la connaissance des Demanderesses, on notera que le complexe métallocène
5 borohydrure d'un lanthanide selon l'invention répondant à la formule A dans lequel
lorsque y est égal ou supérieur à 1 et dans lequel les deux ligands Cp_1 et Cp_2 , identiques
ou différents, sont soit constitués chacun d'un groupe cyclopentadiényle, soit constitués
d'un groupe cyclopentadiényle ou fluorényle, substitués ou non, ou dans lequel lorsque
10 y est égal à 0 et dans lequel les deux ligands Cp_1 et Cp_2 sont respectivement constitués
d'un groupe cyclopentadiényle et d'un groupe fluorényle, substitués ou non, de même
que le complexe métallocène répondant à la formule B dans lequel lorsque y est égal à 0
et les deux ligands Cp_1 et Cp_2 , identiques ou différents, constitués chacun par un groupe
choisi parmi les groupes cyclopentadiényle et fluorényle, substitués ou non, est nouveau
15 et le tout premier à ce jour permettant de copolymériser plusieurs oléfines ou au moins
une oléfine avec au moins un diène conjugué, en association avec un co-catalyseur
d'alkylation choisi dans le groupe constitué par un alkyl magnésium, un alkyl lithium,
un réactif de Grignard et un mélange d'un alkyl lithium et d'un alkyl aluminium.

Dans les complexes répondant aux formules A et B, selon une forme de
20 réalisation préférentielle, p est égal à 1.

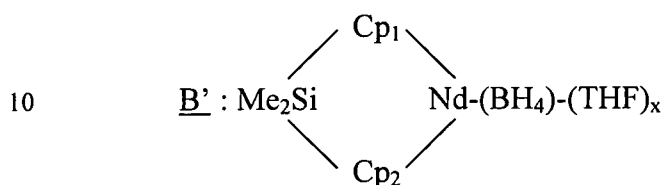
Ledit complexe nouveau selon l'invention est obtenu par un procédé de
préparation comprenant la réaction d'un sel de ligand de formule $Cp_1Cp_2-L_2$ ou
P- $Cp_1Cp_2-L_2$ et d'un tris(borohydrure) de lanthanide Ln dissous dans ledit solvant
25 complexant et de formule $Ln(BH_4)_3N_3$.

Selon un mode de réalisation de l'invention, ce procédé de préparation comprend
le coulage à température ambiante dudit sel de ligand dissous dans un autre solvant, tel
que l'éther diéthylique, sur ladite solution de tris(borohydrure) de lanthanide à l'état
30 dissous dans cet autre solvant, l'agitation à température ambiante de la solution, la

- 7 -

filtration de la solution agitée, la concentration du filtrat et/ou le séchage du produit, l'ajout éventuel d'un mauvais solvant au concentrat afin de faire précipiter le produit.

Les complexes qui répondent spécifiquement à la formule B, de type ponté via le pont de formule MR_1R_2 dans lequel l'élément M est de préférence le silicium et R_1 et R_2 sont avantageusement un groupe méthyle, et plus avantageusement, le complexe répondant à la formule :



où Cp_1 et Cp_2 sont choisis parmi les groupes cyclopentadiényle, identiques ou différents, substitués ou non, et Cp_2 pouvant en outre représenter un groupe fluorényle, substitué ou non, qui sont dépourvus de métal alcalin, sont en association avec un co-catalyseur d'alkylation avantageusement utilisables en tant que catalyseur pour la polymérisation d'oléfines et, en particulier, pour la copolymérisation de mono-oléfines et de diènes conjugués et encore plus spécifiquement pour l'obtention, avec une bonne activité catalytique, de copolymères d'éthylène et de butadiène.

20

Avantageusement, dans ledit complexe, Cp_1 représente un groupe cyclopentadiényle, non substitué, de formule C_5H_4 , et Cp_2 représente un groupe cyclopentadiényle, substitué par un groupe triméthylsilyle de formule $\text{C}_5\text{H}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$.

25

Les complexes qui répondent aux formules A et B sont préparés par tout procédé connu en soi et décrit dans la littérature.

Avantageusement, ledit co-catalyseur est le butyloctyl magnésium.

30

La Demanderesse a découvert qu'un système catalytique à base d'un complexe métallocène répondant aux formules A et B, et préférentiellement B', permet avantageusement de copolymériser au moins deux oléfines, telles que des mono-oléfines

- 8 -

et/ou des dioléfinés, ce qui n'était pas connu dans l'art antérieur avec des systèmes catalytiques à base d'un complexe métallocène de type borohydru de lanthanide.

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de copolymérisation selon l'invention d'au moins un monomère oléfinique, tel qu'une mono-oléfine avec au moins une dioléfine, qui comprend une réaction dudit système catalytique à base d'un complexe métallocène répondant aux formules A et B, et préférentiellement B', en présence desdits monomères et, de préférence, cette réaction est mise en œuvre en suspension ou en solution, dans un solvant hydrocarboné, tel que le toluène, et à une température comprise entre -20° C et 120° C.

Cette réaction peut être réalisée sous une pression variable, de préférence allant de 1 bar à 50 bars et, également à titre préférentiel, à une température de préférence comprise entre 20° C et 90° C.

15

A titre préférentiel, le procédé de copolymérisation comprend :

- (i) la préparation préalable dudit système catalytique hors du milieu de polymérisation en faisant réagir ledit complexe avec ledit co-catalyseur, puis
- (ii) la réaction du système catalytique obtenu en (i) en présence des monomères à copolymériser.

20

En variante, on notera toutefois que le système catalytique pourrait être formé *in situ* dans le milieu de polymérisation.

25

Selon un exemple particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, ce procédé comprend la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène pour l'obtention d'un copolymère éthylène/ butadiène dans lequel :

30

- le taux molaire d'unités issues du butadiène est avantageusement supérieur à 24 % et, encore plus avantageusement, égal ou supérieur à 45 %, et dans lequel

- 9 -

- les unités issues du butadiène comprennent des enchaînements 1,2 (vinyliques) et très majoritairement 1,4 c'est-à-dire égal ou supérieur à 87 %.

Selon une caractéristique de l'invention, on utilise un rapport molaire (co-catalyseur / complexe) inférieur ou égal à 10, et avantageusement inférieur ou égal à 5.

Avantageusement, les copolymères selon l'invention présentent par ailleurs un indice de polymolécularité I_p qui est inférieur à 2,5 et, encore plus avantageusement, inférieur ou égal à 2,0. A l'instar des masses moléculaires M_n , les indices de polymolécularité I_p ont été déterminés dans la présente description par chromatographie d'exclusion stérique (voir l'annexe 1 jointe).

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention.

Pour tous les exemples suivants, on a opéré sous argon et on a préalablement séché les solvants utilisés par réaction avec du sodium suivie d'une distillation, ou bien sur un tamis moléculaire de 3 Å sous balayage d'argon.

On a analysé l'ensemble des complexes métallocènes synthétisés ci-après par RMN 1H dans le THF-d8 à la température de 22°C, en utilisant un spectromètre « BRUKER DRX 300 » à la fréquence de 300 MHz.

On a déterminé la microstructure de chaque copolymère obtenu dans ces exemples par les techniques de RMN 1H et de RMN ^{13}C décrites à l'annexe 2 jointe. On a utilisé à cet effet un spectromètre de dénomination « BRUKER DRX 400 », à des fréquences de 400 MHz pour la technique de RMN 1H et de 100,6 MHz pour celle de RMN ^{13}C . L'acquisition des spectres a été effectuée à l'aide d'une sonde « QNP » de 5 mm à la température de 363 K. On a utilisé à titre de solvant un mélange tétrachloroéthylène/ perdeuterobenzène (rapport volumique 2:1).

1) Synthèse d'un complexe 1 de type métallocène borohydrure de lanthanide selon l'invention de formule brute $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4$; $\text{Flu} = \text{C}_{13}\text{H}_8$)

5

a) On a synthétisé un sel de formule brute $[\text{Me}_2\text{SiCpFlu}]\text{Li}_2(\text{THF})_2$ (Me, Cp et Flu étant respectivement un groupement méthyle, cyclopentadiényle et fluorényle).

A cet effet on a synthétisé dans un premier temps un composé de formule
10 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]$. On a coulé à température ambiante une solution de $[\text{C}_5\text{H}_5][\text{Li}]$ (0,98 g, 13,6 mmol) dans le THF (50 ml) sur une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ (1,76 g, 6,8 mmol) dans le THF (50 ml). La solution a été agitée pendant 4 heures, puis hydrolysée par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium $(\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-)_{\text{sat}}$. La phase organique a été lavée deux fois avec 30 ml de $(\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-)_{\text{sat}}$, puis séchée sur
15 sulfate de magnésium. Le solvant a ensuite été évaporé et l'huile orange obtenue a été séchée sous vide pendant 8 heures. 1,82 g de $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]$ ont ainsi été préparés (rendement = 93%).

7,9 ml d'une solution de BuLi (1,6M, 12,6 mmol) ont été coulés à température
20 ambiante sur une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]$ (1,82 g, 6,3 mmol) dans le THF (100 ml). Le mélange a été agité pendant 4 heures puis le solvant a été évaporé sous vide. Le résidu obtenu a été lavé trois fois avec 40 ml d'heptane à 0°C, puis séché sous vide. 2,41 g de sel dilithié ont ainsi été obtenus (rendement 86%).

25 Le produit a été caractérisé par RMN du proton et sa formule brute est $[\text{Me}_2\text{SiCpFlu}]\text{Li}_2(\text{THF})_2$ ($M = 444,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les attributions sont :

RMN ^1H (pyridine- d_5 , 22°C): $\delta = 1,20 \text{ ppm}$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,58 ppm (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$ du THF), 3,63 ppm (m, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$ du THF), 6,65 ppm (s, 2H, C_5H_4), 6,95 ppm
30 (s, 2H, C_5H_4), 7,07 ppm (t, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8), 7,31 ppm (t, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8), 8,60 ppm (d, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8), 8,70 ppm (d, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8).

b) On a synthétisé par ailleurs le borohydrure de néodyme de formule $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, comme décrit dans l'article de S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.

5

c) On a alors synthétisé le composé 1 selon l'invention de la manière suivante :

On a coulé à température ambiante une solution de sel $[\text{Me}_2\text{SiCpFlu}]\text{Li}_2(\text{THF})_2$ (0,500 g, 1,1 mmol) dans le THF (50 ml) sur une solution de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (0,456 g, 1,1 mmol) dans le THF (50 ml). Le mélange a été agité pendant 12 heures puis le solvant a été évaporé sous vide. Le résidu a été repris au toluène puis la suspension a été filtrée. Le solvant du filtrat a été évaporé, puis le résidu solide a été lavé avec deux fois 20 ml de pentane froid. Après séchage sous vide, 0,55 g de composé vert ont ainsi été obtenus.

15

Le produit a été caractérisé par RMN du proton.

La réaction a conduit au complexe 4 de néodyme selon l'invention de formule brute :

20

$[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ ($M = 539,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les signaux obtenus en RMN du proton dans le THF-d8 sont :

25

RMN ^1H (THF-d8, 22°C) : $\delta = -5,8$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8) ; $-4,1$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8) ; $-1,1$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8) ; $0,8$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8) ; $3,2$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8) ; $4,7$ ppm (br, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ; 14 ppm (2H, br, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8) ; 73 ppm (vbr, 8H, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2$).

30

(br signifie signal large (pic étalé sur 1 à 5 ppm) et vbr signifie signal très large (pic étalé sur plus de 5 ppm)).

2) Synthèse d'un complexe 2 de type métallocène borohydrure de lanthanide selon l'invention de formule brute $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})\text{FluNd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$ (TMS = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; Cp = C_5H_5 ; Flu = C_{13}H_8)

5

a) On a synthétisé le borohydrure de néodyme de formule $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, comme décrit dans l'article de S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.

10

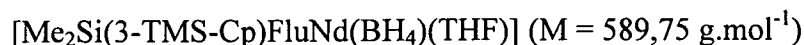
b) On a ensuite synthétisé le composé 2 selon l'invention de la manière suivante :

On a coulé à température ambiante une solution de $[\text{Me}_3\text{Si-C}_5\text{H}_4][\text{Li}]$ (1,47 g, 10 mmol) dans le THF (20 ml) sur une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ (2,64 g, 10 mmol) dans le THF (50 ml). Le mélange a été agité pendant 4 heures, puis la solution a été refroidie à -20°C . 12,7 ml d'une solution de BuLi (1,6M, 20 mmol) ont alors été ajoutés. Le mélange a été ramené à température ambiante, puis agité pendant 12 heures.

La solution résultante, qui contient le sel dilithié de $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$, a ensuite été coulée à température ambiante sur une solution de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (4,13 g, 10 mmol) dans le THF (50 ml). Le mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante pendant 12 heures, puis le solvant a été évaporé sous vide. Le résidu a été repris avec du toluène (75 ml) et un sel blanc a été éliminé par filtration. Le solvant du filtrat a ensuite été évaporé. Le solide a été lavé trois fois avec du toluène à 0°C (40 ml). Après séchage sous vide, 2,60 g de produit se présentant sous la forme d'une poudre verte ont été obtenus.

30

Ainsi, la réaction a conduit au complexe 2, qui répond à la formule brute :



3) Synthèse d'un complexe 3 de type métallocène borohydrure de lanthanide selon l'invention de formule $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ (TMS = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; Cp = C_5H_5)

5

a) On a synthétisé le borohydrure de néodyme de formule $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, comme décrit dans l'article de S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.

10

b) On a ensuite synthétisé le composé 3 selon l'invention de la manière suivante :

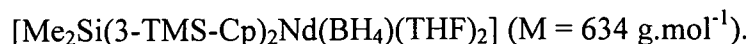
15

On a coulé 12,4 ml d'une solution de BuLi (1,6M, 19,8 mmol) sur une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2$ (3,29 g, 9,9 mmol) dans le THF (100 ml) refroidie à 0°C. Le mélange a été agité pendant 30 minutes à 5°C, puis 6 heures à température ambiante. Cette solution a ensuite été coulée sur une solution de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (4,00 g, 9,9 mmol) dans le THF (100 ml). Le mélange a été agité à température ambiante pendant 12 heures, puis le THF a été évaporé sous vide. Le résidu a été repris au toluène (75 ml) et la suspension résultante a été filtrée. Le filtrat a été concentré, puis refroidi lentement jusqu'à la température de -20°C. Des cristaux bleus se sont formés (1,00 g).

20

Le produit a été analysé par RMN du proton. Ainsi, la réaction a conduit au complexe 3 de néodyme selon l'invention de formule brute :

25



Les signaux obtenus en RMN du proton et leurs attributions sont :

- 14 -

RMN ^1H (pyridine- d_5 , 22°C) : $\delta = -14,39$ ppm (br, C_5H_3) ; $-12,65$ ppm (br, C_5H_3) ; $-12,31$ ppm (br, C_5H_3) ; $-11,34$ ppm (br, C_5H_3) ; $-2,80$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ forme méso) ; $-1,18$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ forme racémique) ; $0,02$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ forme méso) ; $1,59$ et $3,63$ ppm (s, $2 \cdot 8\text{H}$, $2 \cdot \text{THF}$) ; $2,59$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, forme racémique) ; $4,00$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, forme méso) ; $14,14$ ppm (br, C_5H_3) ; $20,24$ ppm (br, C_5H_3) ; 49 ppm (vbr, 4H , $\text{Nd}(\text{BH}_4)$).

(br signifie signal large (pic étalé sur 1 à 5 ppm) et vbr signifie signal très large (pic étalé sur plus de 5 ppm)).

10 4) Essais de copolymérisation à basse pression avec les complexes 1 et 2

On a utilisé les complexes 1 et 2 en association avec du butyloctylmagnésium (« BOMAG » en abrégé) à titre de co-catalyseur d'alkylation, pour la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène. On a préparé chaque système catalytique 1 ou 2 en procédant à une activation préalable du complexe 1 ou 2 par le co-catalyseur « BOMAG », selon un rapport molaire (co-catalyseur Mg / complexe Nd) égal à 5, la durée d'activation étant de 15 min. pour l'ensemble des essais 10-1 à 10-8.

Les polymérisations se sont déroulées dans un réacteur en verre de 250 ml, dans 200 ml de toluène à la température de 80°C et à une pression initiale de 4 bars. On a introduit les monomères dans le milieu sous la forme de mélanges gazeux comprenant de 20 % et 30 % de butadiène. Des essais où le mélange de monomères contient 50% et 75% de butadiène ont également été menés. Dans ces cas, l'alimentation en monomères a été effectuée en réalisant une dissolution à froid du butadiène dans la solution catalytique, suivie d'un ajout d'éthylène sous forme gazeuse. Le milieu est ensuite chauffé à la température de 80°C . Les quantités d'éthylène et de butadiène ont été déterminées de telle sorte que la pression initiale à 80°C soit proche de 4 bars.

Après un temps t (min.) de réaction, la polymérisation est stoppée par refroidissement et dégazage du réacteur, puis le copolymère est obtenu par précipitation dans du méthanol. Après séchage on obtient une masse m (g) de polymère.

Tableau 1 : Conditions de polymérisation (complexes 1 et 2)

Essais	Complexe	Complexe en mg	[Nd] en $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[Mg] en $\mu\text{mol.L}^{-1}$	% Bd alim.	Masse copolymère en g	Durée de polym.
4-1	1	18,4	171	1 010	20	3,13	10
4-2	1	18,6	172	1 045	30	4,00	10
4-3	1	18,8	174	1 055	50	3,80	20
4-4	1	19,6	182	1 110	75	0,80	20
4-5	2	20,1	170	970	20	5,40	12
4-6	2	20,0	170	965	30	4,10	10
4-7	2	19,9	169	960	50	4,40	30
4-8	2	20,9	177	995	75	1,70	60
4-9	3	13,9	145	2 900	5	3,3	92

5 Tableau 2 : Activités des complexes 1 et 2 et macrostructure des copolymères

Essais	Activité en $\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Activité en $\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Mn en g.mol^{-1}	Ip
4-1	458 800	850	4 450	2,01
4-2	696 050	1 290	6 920	1,74
4-3	327 100	606	8 550	1,76
4-4	66 050	122	2 100	1,59
4-5	792 200	1 343	7 200	1,82
4-6	725 400	1 230	6 880	1,60
4-7	260 800	442	8 020	1,75
4-8	48 000	81	3 710	1,68
4-9	99 000	155	5 400	1,56

Tableau 3 : Caractérisation par RMN ¹³C de la microstructure des copolymères.

Essais	% molaire unités Bd en alimentation	% molaire unités Bd dans copolymère	% mol. enchaînements 1,4 (dont trans)	% mol. enchaînements 1,2
4-1	20	29,2	97,1 (-)	2,9
4-2	30	44,5	96,9 (98,8)	3,1
4-3	50	49,1	95,8 (98,8)	4,2
4-4	75	49,6	87,0 (-)	13,0
4-5	20	24,5	97,6 (>99)	2,4
4-6	30	39,0	96,9 (>99)	3,1
4-7	50	45,2	95,9 (>99)	4,1
4-8	75	47,2	89,7 (>99)	10,3
4-9	5	9,4	97,1	2,9

- 5 Au vu du tableau 3, il apparaît que les complexes 1 et 2 selon l'invention permettent d'obtenir des copolymères éthylène/butadiène dans lesquels les unités issues du butadiène sont présentes selon un taux molaire supérieur à 15 %, voire 45 %, et comprennent toujours des enchaînements 1,4 selon un taux molaire très élevé, qui est égal ou supérieur à 87 %.

ANNEXE 1 :**Analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique des copolymères :**

5 a) Pour les copolymères solubles à température ambiante dans le tétrahydrofuranne (THF), on a déterminé les masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF. On a injecté les échantillons à l'aide d'un injecteur « Waters 717 » et d'une pompe « Waters 515 HPLC » à un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ dans une série de colonnes « Polymer Laboratories ».

10 Cette série de colonnes, placée dans une enceinte thermostatée à 45°C , est composée de :

- 1 précolonne PL Gel $5 \mu\text{m}$,
- 2 colonnes PL Gel $5 \mu\text{m}$ Mixte C,
- 15 - 1 colonne PL Gel $5 \mu\text{m}$ - 500 \AA .

On a réalisé la détection à l'aide d'un réfractomètre « Waters 410 ».

On a déterminé les masses molaires par calibration universelle en utilisant des étalons de polystyrène certifiés par « Polymer Laboratories » et une double détection
20 avec réfractomètre et couplage au viscosimètre.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses moléculaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité calculé ($I_p = M_w/M_n$).

25 b) Pour les copolymères insolubles à température ambiante dans le tétrahydrofuranne, les masses molaires ont été déterminées dans le 1,2,4-trichlorobenzène. On les a tout d'abord dissous à chaud (4 h 00 à 150°C), puis on les a injectés à 150°C avec un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ dans un chromatographe « Waters
30 Alliance GPCV 2000 » équipé de trois colonnes « Styragel » (2 colonnes « HT6E » et 1 colonne « HT2 »).

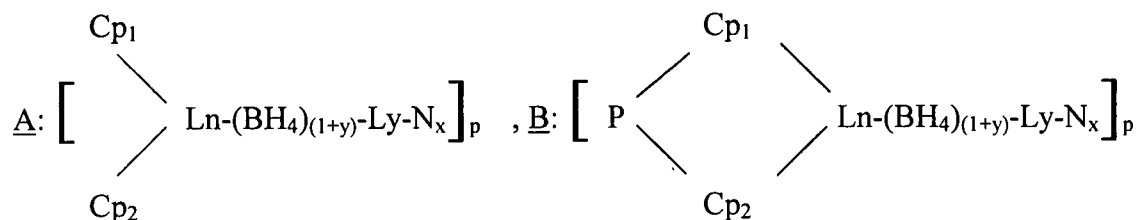
On a effectué la détection à l'aide d'un réfractomètre « Waters ».

- 18 -

On a déterminé les masses molaires par calibration relative en utilisant des étalons polystyrène certifiés par « Polymer Laboratories ».

REVENDICATIONS

1) Complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide, caractérisé en ce qu'il
 5 répond à l'une ou l'autre des deux formules suivantes A et B :



10

où Ln représente ledit lanthanide dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71, inclusivement,

où, dans la formule A, lorsque y est égal ou supérieur à 1, sont reliés au lanthanide Ln deux ligands Cp₁ et Cp₂ identiques ou différents, soit constitués chacun
 15 d'un groupe cyclopentadiényle, soit constitués d'un groupe cyclopentadiényle ou fluorényle, substitués ou non, et lorsque y est égal à 0, les deux ligands Cp₁ et Cp₂ sont respectivement constitués d'un groupe cyclopentadiényle et d'un groupe fluorényle, substitué ou non,

où, dans la formule B, lorsque y est égal à 0, sont reliés au lanthanide Ln deux
 20 ligands Cp₁ et Cp₂, identiques ou différents, constitués chacun par un groupe choisi parmi les groupes cyclopentadiényle et fluorényle, substitués ou non et qui sont reliés entre eux par un pont P répondant à la formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA de la classification de Mendeleev, et où R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

25 où L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,

où N représente une molécule d'un solvant complexant, tel qu'un éther,

où x est un nombre entier ou non qui est supérieur à 0,

où y est un nombre entier qui est égal ou supérieur à 0, et où

30 p est un nombre entier égal à 1 ou 2.

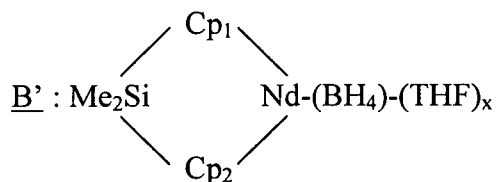
- 20 -

2) Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que L représente le lithium.

5 3) Complexe selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que N représente le tétrahydrofuranne.

4) Complexe selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il répond à la formule \underline{B}' :

10



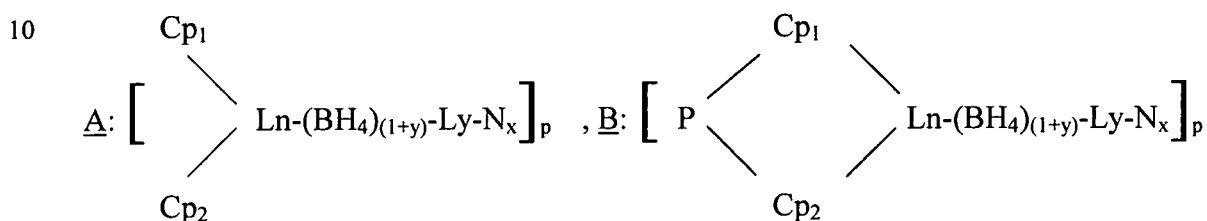
où Cp_1 et Cp_2 sont choisis parmi les groupes cyclopentadiényle, identiques ou
15 différents, substitués ou non, et Cp_2 pouvant en outre représenter un groupe fluorényle, substitué ou non, et x un nombre entier ou non supérieur à 0.

5) Procédé de préparation d'un complexe selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'un sel de ligand de formule $\text{P-Cp}_1\text{Cp}_2\text{-L}_2$
20 et d'une solution de tris(borohydrure) de lanthanide Ln dissous dans ledit solvant complexant et de formule $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3\text{N}_3$.

6) Procédé de préparation d'un complexe selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit sel de ligand répond à la formule $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{-Li}_2$ et en ce que ledit
25 tris(borohydrure) de lanthanide répond à la formule $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, où THF est le tétrahydrofuranne.

7) Procédé de préparation d'un complexe selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend le coulage à température ambiante dudit sel de ligand dissous dans un
30 autre solvant, tel que l'éther diéthylique, sur ladite solution de tris(borohydrure) de lanthanide à l'état dissous dans cet autre solvant.

8) Système catalytique utilisable pour la copolymérisation d'au moins deux oléfines, comprenant, d'une part, un complexe métallocène d'un lanthanide et, d'autre part, un co-catalyseur choisi dans le groupe constitué par un alkyl magnésium, un alkyl lithium, un réactif de Grignard et un mélange d'un alkyl lithium et d'un alkyl aluminium, caractérisé en ce que ledit complexe est un complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide répondant à l'une ou l'autre des formules suivantes A et B :



où Ln est un lanthanide dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71, inclusivement,

où, dans la formule A, sont reliées à Ln deux ligands Cp₁ et Cp₂, choisis chacun parmi les groupes cyclopentadiényle ou fluorényle, identiques ou différents, substitués ou non, Cp₁ et Cp₂ ne pouvant toutefois pas représenter deux groupes fluorényle,

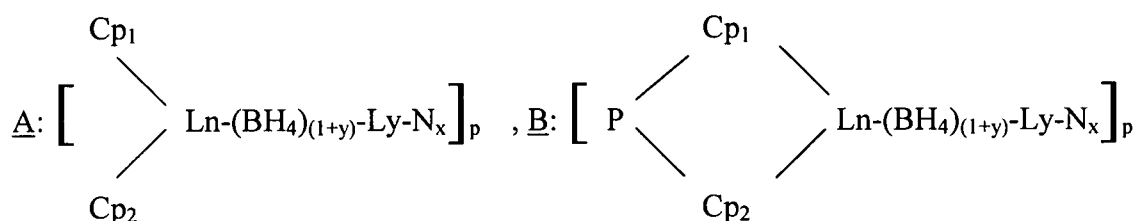
où, dans la formule B, est reliée à Ln un ligand, constitué de deux groupes Cp₁ et Cp₂, choisis parmi les groupes cyclopentadiényle ou fluorényle, identiques ou différents, substitués ou non, Cp₁ et Cp₂ ne pouvant toutefois pas représenter deux groupes fluorényle, et qui sont reliés entre eux par un pont P répondant à la formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA de la classification de Mendeleev, et où R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

où L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium, où N représente une molécule d'un solvant complexant, tel qu'un éther, où x est un nombre entier ou non qui est supérieur à 0, où y est un nombre entier qui est égal ou supérieur à 0, et où p est un nombre entier qui est égal à 1 ou 2.

- 22 -

9) Système catalytique selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit co-catalyseur est le butyloctyl magnésium.

10) Procédé de copolymérisation d'au moins deux monomères oléfiniques, tel qu'une mono-oléfine et/ou une dioléfine, par réaction d'un système catalytique comprenant, d'une part, un complexe métallocène d'un lanthanide et, d'autre part, un co-catalyseur choisi dans le groupe constitué par un alkyl magnésium, un alkyl lithium, un réactif de Grignard et un mélange d'un alkyl lithium et d'un alkyl aluminium, caractérisé en ce que ledit complexe est un complexe métallocène borohydrure d'un lanthanide, répondant à l'une ou l'autre des deux formules suivantes A et B :



15

où Ln est un lanthanide dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71, inclusivement,

où, dans la formule A, sont reliées à Ln deux ligands Cp₁ et Cp₂, choisis chacun parmi les groupes cyclopentadiényle ou fluorényle, identiques ou différents, substitués ou non, Cp₁ et Cp₂ ne pouvant toutefois pas représenter deux groupes fluorényle,

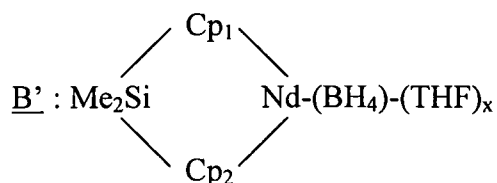
où, dans la formule B, est reliée à Ln un ligand, constitué de deux groupes Cp₁ et Cp₂, choisis parmi les groupes cyclopentadiényle ou fluorényle, identiques ou différents, substitués ou non, Cp₁ et Cp₂ ne pouvant toutefois pas représenter deux groupes fluorényle, et qui sont reliés entre eux par un pont P répondant à la formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA de la classification de Mendeleev, et où R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

où L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium, où N représente une molécule d'un solvant complexant, tel

- 23 -

qu'un éther, où x est un nombre entier ou non qui est supérieur à 0, où y est un nombre entier qui est égal ou supérieur à 0, et où p est un nombre entier qui est égal à 1 ou 2.

11) Procédé de copolymérisation selon la revendication 10, caractérisé en ce que
5 le complexe métallocène de lanthanide répond à la formule \underline{B}' :



10

où Cp_1 et Cp_2 sont choisis parmi les groupes cyclopentadiényle, identiques ou différents, substitués ou non, et Cp_2 pouvant en outre représenter un groupe fluorényle, substitué ou non, et x un nombre entier ou non supérieur à 0.

12) Procédé de copolymérisation selon la revendication 11, caractérisé en ce que
15 Cp_1 et Cp_2 , représentant chacun un groupe cyclopentadiényle, sont substitués par un groupe triméthylsilyle.

13) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que Cp_2 représente un
20 groupe fluorényle, non substitué, de formule C_{13}H_8 et Cp_1 représente un groupe cyclopentadiényle substitué par un groupe triméthylsilyle.

14) Procédé de copolymérisation selon la revendication 10, caractérisé en ce
qu'il comprend la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène.

25

15) Procédé de copolymérisation selon la revendication 10, caractérisé en ce que
le taux molaire d'unités issues du butadiène dans ledit copolymère est supérieur à 24 %.

16) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le taux molaire
30 d'unités issues du butadiène dans ledit copolymère est égal ou supérieur à 45 %.

- 24 -

17) Procédé de copolymérisation selon une des revendications 10 à 16, caractérisé en ce que le rapport molaire (co-catalyseur / complexe) est choisi égal à 10.

18) Procédé de copolymérisation selon la revendication 17, caractérisé en ce que
5 le rapport molaire (co-catalyseur / complexe) est choisi égal à 5.

19) Procédé de copolymérisation selon une des revendications 10 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend :

10 (i) la préparation préalable dudit système catalytique en faisant réagir ledit complexe avec ledit co-catalyseur, puis

(ii) une réaction en suspension ou en solution, dans un solvant hydrocarboné, tel que le toluène, et à une température comprise entre -20°C et 120°C , dudit système catalytique obtenu en (i) en présence desdits monomères à polymériser.