

(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
31 mai 2019 (31.05.2019)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/102152 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 31/18 (2006.01) *C07C 2/32* (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052953

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :
22 novembre 2018 (22.11.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1761043 22 novembre 2017 (22.11.2017) FR

(71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES [FR/FR]
; 24 Cours Michelet, 92800 PUTEAUX (FR).

(72) Inventeurs : CHEN, Dong ; 37 rue Vendôme, 69006 Lyon (FR). PAGNOUX, Anne ; 3 allée des Pinsons, 33114 BARP (LE) (FR). LUTZ, Eric ; 2 rue Louis Jouvét, 33600 PESSAC (FR).

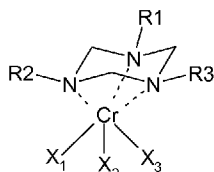
(74) Mandataire : AUGUST DEBOUZY ; 6 / 8 avenue de Messine, 75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1-DECENE TRIMERS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE TRIMERES DE 1-DECENE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 1-decene trimers, comprising the oligomerisation of the 1-decene in the presence of a chrome catalyst and an activator compound at a temperature of at least 5°C, said catalyst corresponding to formula (I) in which: R1, R2 and R3 represent, independently from each other, a hydrocarbonated radical comprising between 13 and 36 carbon atoms; and -X₁, X₂ and X₃ represent, independently from each other, a halogen atom.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de trimères du 1-décène, comprenant l'oligomérisation du 1-décène en présence d'un catalyseur au chrome et d'un composé activateur à une température d'au moins 5°C, ledit catalyseur répondant à la formule (I): dans laquelle: -R1, R2 et R3 représentent, indépendamment les uns des autres, un radical hydrocarboné comprenant de 13 à 36 atomes de carbone; -X₁, X₂ et X₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'halogène.

WO 2019/102152 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE TRIMERES DE 1-DECENEDomaine Technique

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation du 1-décène à l'aide d'un catalyseur permettant d'obtenir les trimères de 1-décène avec un taux de conversion élevé.

Arrière-plan technologique

Dans la classification API des huiles de base, les polyalphaoléfinés (PAO) sont référencées comme huiles de base de groupe IV. Grâce à un bon compromis entre la viscosité, la volatilité et les propriétés à froid, ces PAO sont de plus en plus utilisées dans les formules lubrifiantes haute performance. En particulier, ce meilleur compromis est très avantageux par comparaison avec les bases minérales notamment de groupe II.

De manière générale, les PAO sont synthétisées à partir de différents monomères oléfiniques, en particulier à partir de monomères en C6 à C14, par catalyse acide ou en présence d'un catalyseur métallocène.

De manière générale, pour préparer des produits de basse viscosité dont les grades vont de 2 à 10 cst, on met en œuvre des catalyseurs acides.

On connaît des procédés de préparation de PAO par catalyse métallocène permettant généralement d'aboutir à des produits de viscosité élevée dont la viscosité cinématique à 100 °C, mesurée selon la norme ASTM D445, va de 40 à 150 mm².s⁻¹ (grades 40 à 150).

Par ailleurs, les besoins en lubrifiants haute performance augmentent. En particulier, du fait de conditions d'utilisation dont la sévérité s'accroît, par exemple du fait de températures ou de contraintes mécaniques très élevées.

L'espacement des vidanges et la diminution de la taille des systèmes de lubrification entraînent également une augmentation du besoin en lubrifiants haute performance.

L'efficacité énergétique et notamment l'amélioration du Fuel Eco (FE) des lubrifiants ou la réduction de la consommation de carburant des moteurs, en particulier des moteurs de véhicule, sont des objectifs de plus en plus importants et conduisent à l'utilisation croissante de lubrifiants haute performance.

Les lubrifiants haute performance doivent donc posséder des propriétés améliorées, en particulier en ce qui concerne la viscosité cinématique, l'indice de viscosité, la volatilité, la viscosité dynamique ou le point d'écoulement à froid.

La stabilité thermique et la résistance à l'oxydation sont également des propriétés à améliorer pour les lubrifiants haute performance.

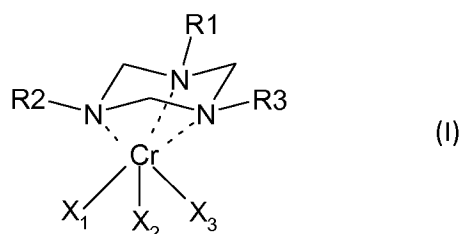
Une toxicité réduite et une bonne miscibilité avec d'autres lubrifiants ou d'autres matériaux sont également des propriétés à rechercher pour les lubrifiants haute performance.

Par ailleurs, des procédés de préparation de PAO améliorés doivent également être développés, en particulier pour améliorer le rendement ou la sélectivité de ces procédés. L'amélioration de l'activité catalytique doit également être visée.

Ainsi, la présente invention propose un procédé d'oligomérisation du 1-décène présentant un rendement élevé et une sélectivité élevée et permettant, par hydrogénation des trimères obtenus, de préparer des PAO ayant des propriétés satisfaisantes, notamment pour les applications lubrifiants haute performance.

Résumé de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de trimères du 1-décène, comprenant l'oligomérisation du 1-décène en présence d'un catalyseur au chrome et d'un composé activateur à une température d'au moins 5°C, ledit catalyseur répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- R1, R2 et R3 représentent, indépendamment les uns des autres, un radical hydrocarboné comprenant de 13 à 36 atomes de carbone ;
- X₁, X₂ et X₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'halogène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oligomérisation est effectuée à une température allant de 10°C à 50°C, de préférence allant de 15°C à 40°C, préférentiellement allant de 20°C à 35°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oligomérisation est effectuée à l'aide d'une catalyse homogène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé activateur est choisi parmi les aluminoxanes, les activateurs ioniques et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé activateur est un aluminoxane, de préférence un alkylaluminoxane dont le groupement alkyle est de préférence choisi parmi les groupements alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé activateur est un activateur ionique, de préférence choisi parmi le diméthylanilinium tetrakis-(perfluorophényl)borate (DMAB), le triphénylcarbonium tetrakis-(perfluorophényl)borate, le diméthylanilinium tetrakis-(perfluorophényl)aluminate et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les groupements R1, R2 et R3 sont choisis parmi les groupements alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 13 à 36 atomes de carbone, de préférence de 13 à 28 atomes de carbone, préférentiellement de 13 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 13 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 13 à 16 atomes de carbone ; les groupements R1, R2 et R3 sont de préférence identiques.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les atomes d'halogène X_1 , X_2 et X_3 sont des atomes de chlore.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oligomérisation est effectuée en présence d'au moins un solvant choisi parmi les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, et leurs mélanges, de préférence parmi les hydrocarbures tels que le toluène, le benzène, le n-hexane, le n-heptane, le cyclohexane ou les xylènes et les hydrocarbures halogénés tels que le dichlorobenzène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ratio molaire catalyseur/1-décène va de 1/10000 à 1/500, de préférence de 1/8000 à 1/1000.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ratio molaire catalyseur/composé activateur va de 1/500 à 1/1, de préférence de 1/400 à 1/100, préférentiellement de 1/350 à 1/200.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oligomérisation est effectuée en présence d'un composé co-activateur, de préférence choisi parmi les dérivés trialkylaluminium, où le groupement alkyle présente de préférence de 1 à 16 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend :

- a) L'ajout du composé activateur, et le cas échéant du composé co-activateur, au catalyseur au chrome,
- b) Le mélange des ingrédients de l'étape a),
- c) l'ajout du 1-décène au mélange issu de l'étape b),
- d) la réaction d'oligomérisation.

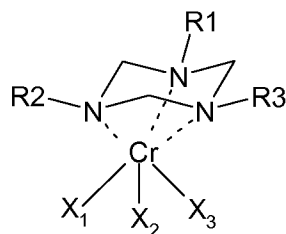
Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend en outre une réaction d'hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation.

Le procédé d'oligomérisation selon l'invention permet d'obtenir un taux de conversion élevé ainsi qu'une sélectivité élevée envers l'obtention de trimères.

Description détaillée de l'invention

La présente invention concerne un procédé de préparation de trimères du 1-décène, comprenant l'oligomérisation du 1-décène en présence d'un catalyseur au chrome et d'un composé activateur à une température d'au moins 5°C, ledit catalyseur répondant à la formule (I) :

4



(I)

dans laquelle :

- R1, R2 et R3 représentent, indépendamment les uns des autres, un radical hydrocarboné comprenant de 13 à 36 atomes de carbone ;
- X1, X2 et X3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'halogène.

1-décène

Le 1-décène utilisé dans le procédé selon l'invention peut être un produit commercial ou peut être obtenu par oligomérisation catalytique d'éthylène bien connue de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ratio molaire catalyseur/1-décène va de 1/10000 à 1/500, de préférence de 1/8000 à 1/1000.

Catalyseur

Le catalyseur utilisé dans le procédé de l'invention est un catalyseur au chrome de type complexe où l'atome de chrome est lié à un cycle de type triazacyclohexane, par liaison entre l'atome de chrome et les atomes d'azote du cycle triazacyclohexane.

La liaison de l'atome de chrome au cycle peut être de type covalente ou non covalente.

Les groupements R1, R2 et R3 sont des groupements hydrocarbonés éventuellement substitués par un ou plusieurs hétéroatomes, tels que l'oxygène ou l'azote. Selon un mode de réalisation, les groupements R1, R2 et R3 sont des groupements hydrocarbonés constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les groupements R1, R2 et R3 sont de préférence identiques.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les groupements R1, R2 et R3 représentent indépendamment les uns des autres un groupement alkyle et/ou alkényle et/ou aryle, comprenant de 13 à 36 atomes de carbone, de préférence de 13 à 28 atomes de carbone, préférentiellement de 13 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 13 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 13 à 16 atomes de carbone. De préférence, R1, R2 et R3 représentent indépendamment les uns des autres un groupement alkyle linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, comprenant de 13 à 36 atomes de carbone, de préférence de 13 à 28 atomes de carbone, préférentiellement de 13 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 13 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 13 à 16 atomes de carbone. De préférence encore, R1, R2 et R3 sont identiques et représentent un groupement alkyle linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, comprenant de 13 à 36 atomes de carbone, de préférence de 13 à 28 atomes de carbone, préférentiellement de 13 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 13 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 13 à 16 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, les atomes de carbone des groupements R1, R2 et R3 liés aux atomes d'azote du cycle triazacyclohexane sont de type secondaires (-CH₂-) ou tertiaires (-CH-), de préférence secondaire, les groupements R1, R2 et R3 étant de préférence identiques.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les atomes X1, X2 et X3 sont identiques et représentent de préférence chacun un atome de chlore.

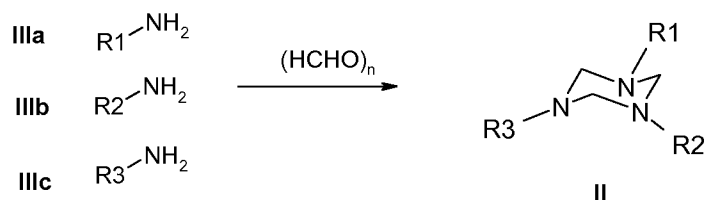
Selon un mode de réalisation de l'invention, les radicaux R1, R2 et R3 sont identiques et représentent un groupement alkyle ramifié comprenant de 13 à 16 atomes de carbone, de préférence R1, R2 et R3 répondent à la formule suivante : -CH₂-CH₂-CH(C₅H₁₁)₂.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, si R1, R2 et R3 sont tous les trois identiques, alors R1, R2 et R3 ne représentent pas un groupement diméthyle undécanyle.

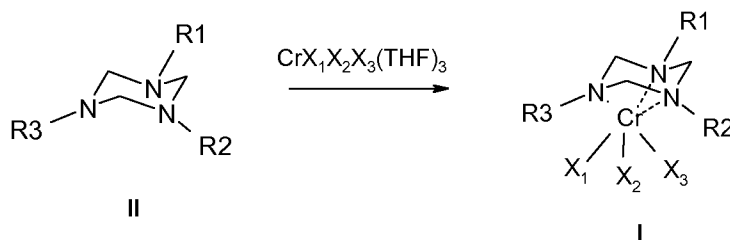
Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est un catalyseur homogène, i.e. permettant d'effectuer une catalyse homogène. Autrement dit, lors du procédé d'oligomérisation, le catalyseur est de préférence soluble dans le milieu réactionnel. Ainsi, le catalyseur utilisé dans le procédé de l'invention est selon un mode de réalisation préféré, non lié à un support solide, tel que la silice.

Le catalyseur de formule (I) utilisé dans l'invention peut être obtenu par exemple à partir d'alkylamine(s) primaire(s) de formule (IIIa) R1-NH₂, (IIIb) R2-NH₂ et (IIIc) R3-NH₂, étant entendu que R1, R2 et R3 peuvent être identiques ou différents et ont la signification donnée dans la formule (I) ci-dessus, selon le protocole suivant :

- Dans une première étape une ou plusieurs alkylamine(s) primaires sont laissées à température ambiante en présence de paraformaldéhyde et d'un solvant tel que le toluène pendant une durée allant de 12 à 24 heures, pour obtenir le composé triazacyclohexane de formule (II) selon le schéma suivant :



- Dans une deuxième étape, le composé de formule (II) est mis à réagir avec un complexe halogénochromé, par exemple de formule CrX₁X₂X₃(THF)₃, où X₁, X₂ et X₃ ont la signification donnée pour la formule (I) ci-dessus, en présence d'un solvant tel que le dichlorométhane, pour obtenir le composé de formule (I), selon le schéma réactionnel suivant :



Selon un mode de réalisation préféré, les groupements R1, R2 et R3 sont identiques, dans ce cas, les composés de formule (IIIa), (IIIb) et (IIIc) sont identiques.

Pour le procédé selon l'invention, le catalyseur est mis en œuvre sous une forme activée pour l'oligomérisation du 1-décène. Ainsi, le procédé selon l'invention met en œuvre un composé activateur lors de l'oligomérisation du 1-décène.

Composé activateur

Le composé activateur peut être choisi parmi les aluminoxanes, les activateurs ioniques et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre avec un ratio molaire catalyseur/composé activateur allant de 1/500 à 1/1, de préférence de 1/400 à 1/100, préférentiellement de 1/350 à 1/200.

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, le composé activateur est un aluminoxane. De préférence, l'aluminoxane utilisé selon l'invention est un composé oligomérique comprenant des unités de formule $-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-$ dans laquelle R représente indépendamment un groupement C_1-C_{20} alkyl, linéaire, ramifié ou cyclique. De préférence, R représente un groupement alkyle comprenant de 1 à 16 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 12 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 8 atomes de carbone. De manière préférée, l'aluminoxane est choisi parmi méthylaluminoxane, méthylaluminoxane modifié, éthylaluminoxane, isobutylaluminoxane et leurs mélanges. Le méthylaluminoxane est avantageusement utilisé.

L'aluminoxane peut être utilisé en solution dans un solvant. De préférence, ledit solvant est choisi parmi le toluène, le benzène, le n-hexane, le n-heptane, le cyclohexane et les xylènes, préférentiellement parmi le toluène, le benzène et les xylènes.

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, le composé activateur est un activateur ionique. L'activateur ionique peut être choisi parmi diméthylanilinium tétrakis-(perfluorophényl)borate (DMAB), triphénylcarbonium tétrakis-(perfluorophényl)borate, diméthylanilinium tétrakis-(perfluorophényl)aluminate et leurs mélanges. Par exemple, l'activateur ionique peut être le diméthylanilinium tétrakis-(perfluorophényl)borate (DMAB).

Co-activateur

Lors de la réaction de trimérisation, il est possible de mettre en œuvre un composé co-activateur. Un composé co-activateur est particulièrement avantageux lorsque le composé activateur est un activateur ionique.

De manière préférée, le composé co-activateur est un dérivé trialkylaluminium, où le groupement alkyle présente de préférence de 1 à 16 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 10 atomes de carbone. De manière plus préférée, le composé co-activateur est choisi parmi tri-éthyl aluminium (TEAL), tri-iso-butyl aluminium (TIBAL), tri-méthyl aluminium (TMA), tri-n-octyl aluminium et méthyl-méthyl-éthyl aluminium (MMEAL). De manière avantageuse, le tri-iso-butyl aluminium (TIBAL) est utilisé en tant que co-activateur.

De manière avantageuse, le tri-iso-butyl aluminium (TIBAL) est mis en œuvre sous la forme d'une dispersion pouvant aller de 10 à 60 % en masse.

Selon un mode de réalisation, le composé co-activateur est mis en œuvre en un ratio molaire catalyseur/composé co-activateur allant de 1/100 à 1, de préférence de 1/75 à 1/10, préférentiellement de 1/50 à 1/20.

Solvant

Comme indiqué précédemment, l'activateur peut être en solution dans un solvant. Le 1-décène, produit de départ, peut également jouer le rôle de solvant de la réaction.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre en présence d'un solvant, différent du 1-décène. De préférence, le solvant est choisi parmi les hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, les composés aromatiques, les hydrocarbures halogénés, les composés aromatiques halogénés, et leurs mélanges. Avantageusement, le solvant est choisi parmi les butanes, pentanes, hexanes, heptanes, octanes, le cyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclopentane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le toluène, les xylènes, les difluorobenzènes, et leurs mélanges.

Réaction d'oligomérisation

Le procédé selon l'invention permet la trimérisation du 1-décène de départ, en présence d'un catalyseur et d'un composé activateur. Ainsi, le procédé permet d'obtenir un ou plusieurs trimères de 1-décène.

Avantageusement, le mélange réactionnel obtenu à l'issue de la réaction d'oligomérisation du 1-décène comprend au moins 50% en poids, de préférence au moins 60% en poids, préférentiellement au moins 70% en poids de trimère(s) présentant 30 atomes de carbone, exprimé par rapport au poids total du mélange réactionnel.

Par « mélange réactionnel », au sens de la présente invention, il faut entendre le mélange constitué du 1-décène de départ, des trimères du 1-décène, et des éventuels oligomères formés différents des trimères. Au sens de la présente invention, le « mélange réactionnel » n'inclut pas le catalyseur, ni le solvant, ni le composé activateur ni le composé co-activateur.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la réaction d'oligomérisation est effectuée à une pression allant de 0,1 à 10 bar, de préférence de 0,5 à 5 bar, de préférence à une pression allant de 0,5 à 2 bar, préférentiellement à une pression d'environ 1 bar.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, la réaction d'oligomérisation est effectuée à une température allant de 5 à 60°C, de préférence de 10 à 50°C, préférentiellement de 15 à 40°C, plus préférentiellement de 20 à 35°C.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé d'oligomérisation est réalisé en mode continu. Selon ce mode de réalisation, le 1-décène, le catalyseur, le composé activateur et le cas échéant le composé co-activateur sont introduits en continu de manière à garder constant le ratio molaire catalyseur/1-décène et le ratio molaire catalyseur/composé activateur et le cas échéant le ratio molaire composé co-activateur/catalyseur. Selon ce mode de réalisation, le réacteur peut être un réacteur pour réaction continue avec agitation (CSTR, « continuous stirred tank reactor » en anglais). Toujours, selon ce mode de réalisation continue, les produits de réaction peuvent être séparés de manière continue à la sortie du réacteur.

15

Hydrogénation

Après l'oligomérisation du 1-décène, les trimères obtenus peuvent être hydrogénés. Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention comprend une hydrogénation catalytique des produits obtenus à l'issue de l'oligomérisation. L'hydrogénation catalytique est alors mise en œuvre en présence d'hydrogène (H₂) et d'un catalyseur d'hydrogénation.

20 De préférence, le catalyseur d'hydrogénation est choisi parmi un dérivé du palladium, un dérivé du palladium supporté, un dérivé du palladium supporté sur alumine (par exemple sur gamma-alumine), un dérivé du nickel, un dérivé du nickel supporté, un dérivé du nickel supporté sur kieselguhr, un dérivé du platine, un dérivé du platine supporté, un dérivé cobalt-molybdène, un dérivé cobalt-molybdène supporté. De manière plus préférée, le catalyseur d'hydrogénation comprend du palladium. Un catalyseur d'hydrogénation particulièrement préféré comprend du palladium supporté sur alumine (par exemple sur gamma-alumine).

25 De manière également préférée, la pression d'hydrogène (H₂) lors de l'hydrogénation catalytique des produits d'oligomérisation va de 5 à 150 bar, de manière plus préférée de 10 à 140 bar, en particulier de 15 à 125 bar.

30

Désactivation et recyclage

Selon un mode de réalisation, une fois réalisée l'oligomérisation du 1 -décène, le procédé selon l'invention peut comprendre la désactivation du catalyseur.

35 La désactivation du catalyseur d'oligomérisation peut être réalisée après l'oligomérisation du 1 -décène ou après l'hydrogénation catalytique des produits d'oligomérisation. De manière préférée, la désactivation du catalyseur d'oligomérisation est réalisée après l'oligomérisation du 1-décène et avant l'hydrogénation catalytique des produits d'oligomérisation.

De manière avantageuse, la désactivation du catalyseur est réalisée par action de l'air ou de l'eau ou au moyen d'au moins un alcool ou d'une solution d'agent de désactivation. De manière préférée, la désactivation du catalyseur est réalisée au moyen d'au moins un alcool, par exemple l'isopropanol.

5

Il est également possible de prévoir le recyclage du 1-décène non converti ainsi que d'éventuels dimères du 1-décène à l'issue de la réaction d'oligomérisation. Le 1-décène recyclé et/ou les dimères du 1-décène peuvent ainsi être réintroduits dans le 1-décène de départ pour réaliser la réaction d'oligomérisation selon l'invention.

10

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé comprend les étapes suivantes :

a) Ajout du composé activateur, et éventuellement du composé co-activateur, au catalyseur au chrome,

15

b) Mélange des ingrédients de l'étape a),

c) Ajout du 1-décène au mélange issu de l'étape b),

d) Réaction d'oligomérisation.

20

De préférence, la température est supérieure ou égale à 5°C au moins lors des étapes c) et d), de préférence au moins lors des étapes b), c) et d), préférentiellement lors des étapes a), b), c) et d).

De manière préférée, le procédé selon l'invention comprend les caractéristiques suivantes :

25

- La température d'oligomérisation est supérieure ou égale à 20°C ; et
- Le composé activateur est un aluminoxane.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend les caractéristiques suivantes :

30

- La température d'oligomérisation est supérieure ou égale à 20°C ; et
- Le composé activateur est un aluminoxane ; et
- Un composé co-activateur trialkylaluminium est utilisé où le groupement alkyle présente de 2 à 10 atomes de carbone.

35

De manière avantageuse, le procédé selon l'invention comprend les caractéristiques suivantes :

- Le composé activateur est un aluminoxane ; et
- La catalyse est une catalyse homogène ; et
- Le catalyseur répond à la formule : $((C_5H_{11})_2CHCH_2CH_2)_3TACCrCl_3$.

De manière particulièrement avantageuse, le procédé selon l'invention comprend les caractéristiques suivantes :

- La température d'oligomérisation est supérieure ou égale à 20°C ; et
- Le composé activateur est un aluminoxane ; et
- Le catalyseur répond à la formule : $((C_5H_{11})_2CHCH_2CH_2)_3TACCrCl_3$.

De manière avantageuse, le procédé selon l'invention comprend les caractéristiques suivantes :

- La température d'oligomérisation est strictement supérieure à 20°C ; et
- La catalyse est une catalyse homogène ; et
- Le catalyseur répond à la formule : $((C_5H_{11})_2CHCH_2CH_2)_3TACCrCl_3$.

De manière particulièrement avantageuse, le procédé selon l'invention comprend les caractéristiques suivantes :

- Le composé activateur est un aluminoxane ;
- Un composé co-activateur trialkylaluminium est utilisé où le groupement alkyle présente de 2 à 10 atomes de carbone ; et
- Le catalyseur répond à la formule : $((C_5H_{11})_2CHCH_2CH_2)_3TACCrCl_3$.

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé selon l'invention comprend les caractéristiques suivantes :

- Le composé activateur est un méthylaluminoxane ou un éthylaluminoxane ; et
- Un composé co-activateur de type triisobutylaluminium est utilisé ; et
- Le catalyseur répond à la formule : $((C_5H_{11})_2CHCH_2CH_2)_3TACCrCl_3$.

Le procédé selon l'invention permet de préparer des trimères se présentant sous la forme d'une huile ayant des caractéristiques avantageuses.

En effet, l'huile ainsi préparée présente une viscosité cinématique à 100°C allant par exemple de 2 à 5 mm².s⁻¹, de préférence de 3 à 4 mm².s⁻¹, mesurée selon la norme ISO 3104.

L'huile préparée selon l'invention présente généralement un indice de viscosité supérieur à 120 ou allant de 120 à 140 ou de 125 à 135, mesuré selon la norme ASTM D2270.

Le procédé selon l'invention permet de préparer une huile qui peut être utilisée comme huile de base ou comme huile de base lubrifiante.

Le procédé selon l'invention permet de préparer une huile qui peut également être utilisée pour améliorer le Fuel Eco (FE) d'un lubrifiant, pour réduire la consommation de carburant d'un moteur ou encore pour réduire la consommation de carburant d'un moteur de véhicule.

Le procédé selon l'invention permet de préparer une huile qui peut être incorporée à une composition lubrifiante. De manière avantageuse, cette composition lubrifiante peut comprendre au moins 10 % en poids ou au moins 20 % en poids d'une huile préparée selon l'invention. De manière également avantageuse, cette composition lubrifiante peut comprendre au moins 30, 40, 50 ou 60 % en poids d'une huile préparée selon l'invention.

De manière également avantageuse, cette composition lubrifiante peut comprendre une huile préparée selon l'invention et au moins une autre huile de base. Elle peut également comprendre une huile préparée selon l'invention et au moins un additif ou bien une huile préparée selon l'invention, au moins une autre huile de base et au moins un additif.

Comme autre huile de base combinée à l'huile préparée selon l'invention, cette composition lubrifiante peut comprendre une huile choisie parmi une huile de groupe III, une huile de groupe IV.

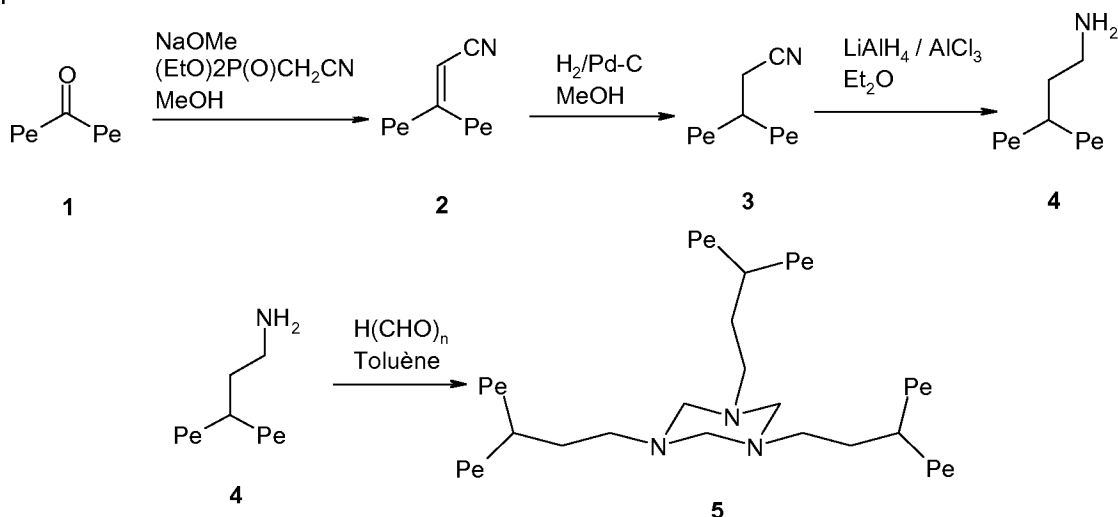
La composition lubrifiante est particulièrement avantageuse pour être utilisée en tant que lubrifiant haute performance pour la lubrification dans les domaines des moteurs, des engrenages, du freinage, des fluides hydrauliques, des réfrigérants, des graisses. Cette composition lubrifiante peut aussi permettre d'améliorer le Fuel Eco (FE) d'un lubrifiant, de réduire la consommation de carburant d'un moteur ou encore de réduire la consommation de carburant d'un moteur de véhicule.

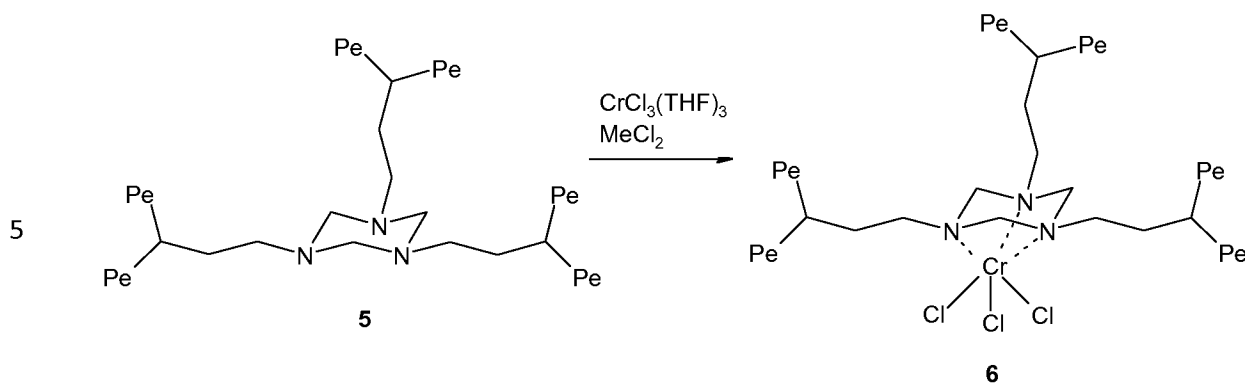
Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur

Un catalyseur (composé 6) répondant à la formule (I) définie dans la présente invention a été préparé selon le schéma de réaction suivant :





10 Exemple 1a : synthèse de $(Pe)_2C=CHCN$ (composé 2 où Pe désigne un radical pentyle)

Du méthoxyde de sodium (9,39g, 173,9 mmol) est dissous dans du méthanol sec (200 mL) sous atmosphère d'azote. Du diéthyl cyanométhylphosphonate (24,71 g, 139,6 mmol) est ajouté goutte à goutte dans la solution pendant 10 min et agité pendant 30 minutes. Du 6-undécانون (composé 1, 20,0 g, 117,6 mmol) dans 100 mL de méthanol sec est ajouté goutte-à-goutte au mélange réactionnel à température ambiante (23°C) sous atmosphère d'azote pendant 1,5h. Le mélange est ensuite chauffé à 62°C pendant 3 jours et ensuite à 70°C pendant une journée. La réaction est suivie par FTIR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) et GC (chromatographie en phase gazeuse) et stoppée lorsque la conversion atteint 97%. Le solvant est ensuite évaporé à pression réduite et le produit est extrait des sels résiduels par lavage à l'éther de pétrole (3x100 mL) et au diéthylother (100 mL). Les fractions combinées sont évaporées. L'huile jaune ainsi obtenue est ensuite séchée sous vide pour obtenir 21,72 g (rendement de 95%) d'une huile claire.

25 Exemple 1b : synthèse de $(Pe)_2CHCH_2CN$ (composé 3)

Un catalyseur Pd/C (1g, 10% en poids de substrat) est ajouté à du méthanol sec (50 mL). La suspension est agitée à température ambiante (23°C) et saturée avec de l'hydrogène gazeux (ballon, 3 cycles) et 10g du composé 2 sont ajoutés à l'aide d'une seringue. Le mélange réactionnel est agité sous atmosphère d'hydrogène à température ambiante (23°C) pendant 4h et suivi par FTIR. Lorsque l'hydrogénation de la double liaison carbone-carbone est terminée, la réaction est stoppée et le mélange est filtré à travers une couche de célite (et lavé au méthanol). Le filtrat est évaporé sous pression réduite puis séché sous vide à température ambiante (23°C) pour obtenir 9,92g (rendement de 99%) d'un liquide clair.

30 Exemple 1c : synthèse de $(Pe)_2CHCH_2CH_2NH_2$ (composé 4)

$AlCl_3$ (7,11g, 53,5 mmol) est dissous dans 400 mL d'éther diéthylique séché à la glace sous atmosphère d'azote. $LiAlH_4$ (6,83g, 179,7 mmol) est ajouté lentement pour éviter une ébullition excessive du solvant pendant la réaction hautement exothermique. La suspension grise est agitée pendant 1h à température ambiante. Une solution du composé 3 (9,5g, 48,7 mmol) dans de l'éther diéthylique sec (50 mL) est ajoutée au goutte à goutte pendant 45 min et est agitée pendant 12 à

24h. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace et hydrolysé par l'ajout de 7,5 mL d'eau, 7,5 mL de NaOH à 20% dans l'eau, 30 mL d'eau et encore 15 mL de NaOH à 20% dans l'eau, dans cet ordre. Le mélange est agité vigoureusement pendant 1h pour permettre l'hydrolyse totale. La suspension devient blanche. La suspension est laissée se reposer avant décantation de la solution de diéthyléther claire suivi de l'extraction avec du diéthyléther (3x150 mL) et filtration. Le solvant est distillé sous vide sous hotte ventilée. Le produit est ensuite séché pendant 12 à 24h sous vide à température ambiante pour obtenir 9,35g (rendement 98%) d'un liquide clair visqueux.

10 Exemple 1d : synthèse du $(\text{Pe}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{TAC}$ (composé 5)

Le composé 4 (9g, 45,2 mmol) est dissous dans du toluène fraîchement distillé (200 mL) sous atmosphère d'azote à température ambiante (23°C), puis du paraformaldéhyde (1,22g, 40,6 mmol) est ajouté et le mélange est agité pendant 12 à 24h. Des gouttes d'eau condensée sont observées sur la partie supérieure du ballon de réaction. Le solvant est évaporé sous pression réduite à 50°C. Le mélange brut est dilué à l'éther de pétrole (200 mL), suivi de l'ajout de Na_2SO_4 et d'une filtration. Le filtrat est évaporé pour éliminer le solvant puis séché à 50°C sous vide pendant 2h pour obtenir 9,42g (rendement 99%) d'un liquide visqueux.

15 Exemple 1e: synthèse du $[(\text{Pe}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{TACCrCl}_3]$ (composé 6)

Le composé 5 (3,88g, 6,1 mmol) est dissous dans du dichlorométhane sec (40 mL) et un excès de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (2,19g, 5,9 mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 à 24h. La solution violette obtenue est séparée sur colonne de chromatographie avec du dichlorométhane. Le solvant des fractions violettes est éliminé sous pression réduite et le solide résultant est séché sous vide, pour obtenir un solide violet, le composé 6 (2,22g, rendement 48%).

25 Exemple 2 : Oligomérisation du 1-décène

Un procédé d'oligomérisation a été effectué selon le protocole suivant :

- a) Schlenk flammée sous vide,
- b) Ajout du catalyseur au chrome $(\text{Pe}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{TACCrCl}_3$, préparé selon l'exemple 1,
- c) Passage en atmosphère inerte du Schlenk par 3 cycles vide/azote
- d) Ajout d'un composé co-activateur TIBAL (triisobutylaluminium) et du composé activateur (MAO ou méthylaluminoxane) dans un solvant (1,2-difluorobenzène) dans un ballon précédemment flammé sous vide sous flux d'azote. Ajout sur le catalyseur pour l'activer,
- e) Agitation jusqu'à obtention d'une solution homogène de couleur verte (t=20min),
- f) En parallèle, ajout de MAO et de TIBAL dans le 1-décène dans un ballon précédemment flammé sous vide sous flux d'azote et sous agitation,
- g) Ajout de la solution de 1-décène, MAO et TIBAL préparée à l'étape précédente f) dans le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape d), sous flux d'azote. Au bout de plusieurs

heures, le mélange réactionnel devient jaune/vert. La couleur vire ensuite vers le rose au cours du temps (couleur rose au bout de trois jours),

h) Prélèvement d'un échantillon pour chromatographie gazeuse (GC) au bout de 24h. Préparation de l'échantillon GC : ajout d'éthanol dans le prélèvement (1/4 du volume), agitation avec une pipette pasteur et filtration sur filtre nylon 0,45 µm.

Le tableau 1 regroupe les quantités de réactifs/solvants utilisés.

Tableau 1 : quantités de réactifs utilisés pour l'oligomérisation de l'exemple 2

Ordre d'addition	Réactif	Equivalent molaire ⁽¹⁾	Masse utilisée (g)
1	Catalyseur chrome (composé 6)	1	0,010
2	MAO (7% en poids dans toluène, ajout dans catalyseur)	250	2,827
	1,2 difluorobenzène	7500	10,770
3	1-décène	5000	8,828
	Triisobutylaluminium dans l'hexane (TIBAL)	25	0,315
	MAO (7% dans toluène)	50	0,565

(1) Equivalent molaire du composé i = quantité molaire du composé i divisée par quantité molaire du catalyseur

La réaction d'oligomérisation est effectuée à 20°C et les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2 : résultats de l'oligomérisation de l'exemple 2

Temps de réaction (h)		27	96
% en poids des différentes coupes en incluant le monomère	C10	23,3	16,5
	C20 – C28	Négligeable (<2%)	
	C30	76,7	83,5
	C40+	0	0

Au bout de 24 heures, le taux de conversion du 1-décène en trimères de décène déterminé par chromatographie en phase gazeuse (GC) est de 76,7%. Une augmentation du temps de réaction à 96 heures n'a qu'une faible incidence sur le taux de conversion, le faisant augmenter à 83,5%. Le catalyseur est donc très actif dès les premières heures de la réaction. La réaction ne produit que des trimères de décène, aucun oligomère de plus grande masse molaire n'étant détecté par GC.

Exemple 3 : Oligomérisation du 1-décène

D'autres exemples ont été réalisés en faisant varier certains paramètres. L'exemple 3a correspond à un procédé où la quantité de catalyseur a été augmentée, l'exemple 3b correspond à un procédé où la quantité du composé activateur a été augmentée et l'exemple 3c correspond à un procédé où le toluène présent dans le MAO a été évaporé dans une étape intermédiaire.

5

Le protocole des exemples 3a et 3b est identique au protocole décrit dans l'exemple 2 et le protocole de l'exemple 3c comprend une étape d'évaporation du milieu réactionnel après l'obtention de la solution homogène de couleur verte, suivie de l'ajout de 1,2-difluorobenzène pour redissoudre le catalyseur activé.

10

Les quantités (en équivalent molaire) et les résultats sont indiqués dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : quantités et résultats de l'oligomérisation de l'exemple 3

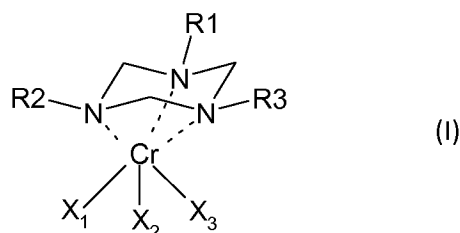
Exemples		Augmentation de la quantité de catalyseur (+50%mol)	Augmentation de la quantité d'activateur (+50%mol)	Evaporation du toluène
		Exemple 3a	Exemple 3b	Exemple 3c
Equivalents	Catalyseur	1	1	1
	Activateur : MAO (7%)	300	450	300
	TIBAL	25	25	25
	1-décène	3300	5000	3300
Conditions	Température (°C)	20	20	20
	Solvant (1,2- difluorobenzène)	5000	7500	5000
Temps de réaction (h)		23	23	24
% en poids des différentes coupes en incluant le monomère	C10	16,4	31,2	11,4
	C20 – C28	Négligeable (<2%)	Négligeable (<2%)	Négligeable (<2%)
	C30	83,6	68,8	88,6
	C40+	0	0	0

15 Au bout de 24 heures de réaction, on constate une augmentation de 76,7 à 83,6% du taux de conversion grâce à l'augmentation de la quantité de catalyseur. Cette constatation de l'augmentation du taux de conversion s'applique également lorsque le toluène a été évaporé avant l'ajout du monomère, le taux de conversion atteint 88,6%.

Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir des trimères du 1-décène avec un taux de conversion, puisqu'il permet d'obtenir plus de 60% de trimères de 1-décène et jusqu'à 88,6% de trimères de 1-décène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de trimères du 1-décène, comprenant l'oligomérisation du 1-décène en présence d'un catalyseur au chrome et d'un composé activateur à une température d'au moins 5°C, ledit catalyseur répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- R1, R2 et R3 représentent, indépendamment les uns des autres, un radical hydrocarboné comprenant de 13 à 36 atomes de carbone ;
 - X₁, X₂ et X₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'halogène.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'oligomérisation est effectuée à une température allant de 10°C à 50°C, de préférence allant de 15°C à 40°C, préférentiellement allant de 20°C à 35°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'oligomérisation est effectuée à l'aide d'une catalyse homogène.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le composé activateur est choisi parmi les aluminoxanes, les activateurs ioniques et leurs mélanges.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le composé activateur est un aluminoxane, de préférence un alkylaluminoxane dont le groupement alkyle est de préférence choisi parmi les groupements alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone.
6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le composé activateur est un activateur ionique, de préférence choisi parmi le diméthylanilinium tetrakis-(perfluorophényl)borate (DMAB), le triphénylcarbonium tetrakis-(perfluorophényl)borate, le diméthylanilinium tetrakis-(perfluorophényl)aluminate et leurs mélanges.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel les groupements R1, R2 et R3 sont choisis parmi les groupements alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 13 à 36 atomes de carbone, de préférence de 13 à 28 atomes de carbone, préférentiellement de 13 à 24 atomes

de carbone, plus préférentiellement de 13 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 13 à 16 atomes de carbone ; les groupements R1, R2 et R3 sont de préférence identiques.

- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les atomes d'halogène X₁, X₂ et X₃ sont des atomes de chlore.
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'oligomérisation est effectuée en présence d'au moins un solvant choisi parmi les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, et leurs mélanges, de préférence parmi les hydrocarbures tels que le toluène, le benzène, le n-hexane, le n-heptane, le cyclohexane ou les xylènes et les hydrocarbures halogénés tels que le dichlorobenzène.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le ratio molaire catalyseur/1-décène va de 1/10000 à 1/500, de préférence de 1/8000 à 1/1000.
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le ratio molaire catalyseur/composé activateur va de 1/500 à 1/1, de préférence de 1/400 à 1/100, préférentiellement de 1/350 à 1/200.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'oligomérisation est effectuée en présence d'un composé co-activateur, de préférence choisi parmi les dérivés trialkylaluminium, où le groupement alkyle présente de préférence de 1 à 16 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 10 atomes de carbone.
- 30 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, comprenant :
- a) L'ajout du composé activateur, et le cas échéant du composé co-activateur, au catalyseur au chrome,
 - b) Le mélange des ingrédients de l'étape a),
 - 35 c) l'ajout du 1-décène au mélange issu de l'étape b),
 - d) la réaction d'oligomérisation.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, comprenant en outre une réaction d'hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation, après l'étape d'oligomérisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/052953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J31/18 C07C2/32
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/34211 A1 (BP CHEM INT LTD [GB]; JONES MICHAEL DAVID [GB]; GRIMM SEIFGRIED [CH];) 15 June 2000 (2000-06-15)	1-5, 7-11,14
Y	page 2, line 5 - page 3, line 19 page 4, line 10 - page 5, line 9 page 5, line 20 - page 7, line 14; claims 1-13; table 2	6,12,13
X	US 2005/119514 A1 (MIHAN SHAHRAM [DE] ET AL) 2 June 2005 (2005-06-02)	1-14
Y	paragraphs [0005] - [0022], [0023] - [0029] paragraphs [0031], [0034]	6,12,13
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2019

Date of mailing of the international search report

25/02/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bork, Ana-Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/052953

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/58319 A1 (BASF AG [DE]; MAAS HEIKO [DE]; MIHAN SHAHRAM [DE]; KOEHN RANDOLF [GB];) 5 October 2000 (2000-10-05) page 3, lines 21-25 page 4, lines 22-39 page 5, lines 1-8 page 8, line 37 - page 9, line 40 page 10, lines 16-19 page 12, lines 32-38 page 13, lines 5-10 -----	1-14
X	PETER WASSERSCHIED ET AL: "Synthesis of Synthetic Lubricants by Trimerization of 1-Decene and 1-Dodecene with Homogeneous Chromium Catalysts", ADVANCED SYNTHESIS & CATAL, WILEY-VCH VERLAG GMBH, DE, vol. 343, no. 8, 31 December 2001 (2001-12-31), pages 814-818, XP009142299, ISSN: 1615-4150, DOI: 10.1002/1615-4169(20011231)343:8<814::AID-ADSC814>3.0.CO;2-H [retrieved on 2001-12-24] figure 1; tables 1,2 page 818, left-hand column, paragraphs 2, 4 - right-hand column, paragraph 1 abstract -----	1-14
X	ALEXANDER G. N. COXON ET AL: "Efficient 1-Hexene Trimerization with Triazacyclohexane Chromium Catalysts and Detailed Product Analysis by ¹³ C NMR", ACS CATALYSIS, vol. 6, no. 5, 6 May 2016 (2016-05-06), pages 3008-3016, XP055481917, US ISSN: 2155-5435, DOI: 10.1021/acscatal.6b00542 figure 1; compound 1a page 3008, right-hand column, paragraph 1 - page 3009, left-hand column, paragraph 2 page 3012, right-hand column, last paragraph page 3015, right-hand column, paragraph 4-6 -----	1-5,7-11
X	US 6 844 290 B1 (MAAS HEIKO [DE] ET AL) 18 January 2005 (2005-01-18) column 2, lines 7-11, 38-43 column 3, lines 13-18 column 5, line 60 - column 6, line 59 column 7, line 54 - column 8, line 17 column 8, lines 18-38 "chromium complex 7"; column 10, lines 18-19 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/052953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0034211	A1	15-06-2000	AU 1399200 A
			WO 0034211 A1
			26-06-2000
			15-06-2000
US 2005119514	A1	02-06-2005	AU 2003227046 A1
			CN 1642881 A
			DE 10211373 A1
			EP 1487764 A1
			JP 2005530706 A
			KR 20040095278 A
			US 2005119514 A1
			WO 03076368 A1
			22-09-2003
			20-07-2005
			25-09-2003
			22-12-2004
			13-10-2005
			12-11-2004
			02-06-2005
			18-09-2003
WO 0058319	A1	05-10-2000	DE 19943544 A1
			JP 2002539945 A
			WO 0058319 A1
			15-03-2001
			26-11-2002
			05-10-2000
US 6844290	B1	18-01-2005	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052953

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J31/18 C07C2/32
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/34211 A1 (BP CHEM INT LTD [GB]; JONES MICHAEL DAVID [GB]; GRIMM SEIFGRIED [CH];) 15 juin 2000 (2000-06-15)	1-5, 7-11,14
Y	page 2, ligne 5 - page 3, ligne 19 page 4, ligne 10 - page 5, ligne 9 page 5, ligne 20 - page 7, ligne 14; revendications 1-13; tableau 2	6,12,13
X	US 2005/119514 A1 (MIHAN SHAHRAM [DE] ET AL) 2 juin 2005 (2005-06-02)	1-14
Y	alinéas [0005] - [0022], [0023] - [0029] alinéas [0031], [0034]	6,12,13
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 février 2019

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bork, Ana-Maria

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/58319 A1 (BASF AG [DE]; MAAS HEIKO [DE]; MIHAN SHAHRAM [DE]; KOEHN RANDOLF [GB];) 5 octobre 2000 (2000-10-05) page 3, lignes 21-25 page 4, lignes 22-39 page 5, lignes 1-8 page 8, ligne 37 - page 9, ligne 40 page 10, lignes 16-19 page 12, lignes 32-38 page 13, lignes 5-10 -----	1-14
X	PETER WASSERSCHIED ET AL: "Synthesis of Synthetic Lubricants by Trimerization of 1-Decene and 1-Dodecene with Homogeneous Chromium Catalysts", ADVANCED SYNTHESIS & CATAL, WILEY-VCH VERLAG GMBH, DE, vol. 343, no. 8, 31 décembre 2001 (2001-12-31), pages 814-818, XP009142299, ISSN: 1615-4150, DOI: 10.1002/1615-4169(20011231)343:8<814::AID-ADSC814>3.0.CO;2-H [extrait le 2001-12-24] figure 1; tableaux 1,2 page 818, colonne de gauche, alinéas 2, 4 - colonne de droite, alinéa 1 abrégé -----	1-14
X	ALEXANDER G. N. COXON ET AL: "Efficient 1-Hexene Trimerization with Triazacyclohexane Chromium Catalysts and Detailed Product Analysis by 13 C NMR", ACS CATALYSIS, vol. 6, no. 5, 6 mai 2016 (2016-05-06), pages 3008-3016, XP055481917, US ISSN: 2155-5435, DOI: 10.1021/acscatal.6b00542 figure 1; composé 1a page 3008, colonne de droite, alinéa 1 - page 3009, colonne de gauche, alinéa 2 page 3012, colonne de droite, dernier alinéa page 3015, colonne de droite, alinéa 4-6 -----	1-5,7-11
X	US 6 844 290 B1 (MAAS HEIKO [DE] ET AL) 18 janvier 2005 (2005-01-18) colonne 2, lignes 7-11, 38-43 colonne 3, lignes 13-18 colonne 5, ligne 60 - colonne 6, ligne 59 colonne 7, ligne 54 - colonne 8, ligne 17 colonne 8, lignes 18-38 "chromium complex 7"; colonne 10, lignes 18-19 -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052953

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0034211	A1	15-06-2000	AU 1399200 A WO 0034211 A1	26-06-2000 15-06-2000
US 2005119514	A1	02-06-2005	AU 2003227046 A1 CN 1642881 A DE 10211373 A1 EP 1487764 A1 JP 2005530706 A KR 20040095278 A US 2005119514 A1 WO 03076368 A1	22-09-2003 20-07-2005 25-09-2003 22-12-2004 13-10-2005 12-11-2004 02-06-2005 18-09-2003
WO 0058319	A1	05-10-2000	DE 19943544 A1 JP 2002539945 A WO 0058319 A1	15-03-2001 26-11-2002 05-10-2000
US 6844290	B1	18-01-2005	AUCUN	