

(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
01 février 2018 (01.02.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/020124 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 5/00 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/052041

Publiée:

(22) Date de dépôt international :
24 juillet 2017 (24.07.2017)

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
16/57103 25 juillet 2016 (25.07.2016) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ÉTA-
BLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12, Cours Sa-
blon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE,
François ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEU-
MATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040
CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). LAFAQUIERE,
Vincent ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEU-
MATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040
CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). THUILLIEZ,
Julien ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEU-
MATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040
CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie ; MANU-
FACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MI-
CHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 -
Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A CATALYTIC SYSTEM COMPRISING A RARE-EARTH METALLOCENE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN SYSTEME CATALYTIQUE A BASE D'UN METALLOCENE DE TERRE RARE

(57) Abstract: The present invention relates to a one-pot method for preparing a preformed catalytic system from a rare-earth metal-
locene in a hydrocarbon solvent in three managed steps.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé one-pot pour préparer un système catalytique préformé à base d'un métallocène
de terre rare dans un solvant hydrocarboné en trois étapes conduites.



WO 2018/020124 A1

Procédé de préparation d'un système catalytique à base d'un métallocène de terre rare

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un système catalytique à base
5 de métallocène de terre rare, notamment utilisable dans la polymérisation des monomères
tels que les oléfines, en particulier les diènes conjugués et l'éthylène.

Les systèmes catalytiques à base de métallocènes de terre rare sont connus : ils sont par
exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1 092 731, WO 2004035639 et
10 WO 2007054224 au nom des Demanderesses. Ils comprennent un métallocène de terre rare
et un co-catalyseur, également appelé agent d'alkylation, qui est généralement un composé
organométallique tel qu'un organomagnésien, un organoaluminique ou un organolithien. Ils
sont préparés dans un solvant hydrocarboné par une réaction d'activation du métallocène
par le co-catalyseur. Cette réaction d'activation permet la formation de sites métalliques
15 actifs vis-à-vis de la réaction de polymérisation des monomères susmentionnés. Les sites
métalliques actifs doivent persister au cours de la polymérisation pour à la fois maintenir
l'activité catalytique et garantir les spécificités du produit de polymérisation pendant tout le
cours de la polymérisation.

Les métallocènes utilisés dans les procédés connus de préparation des systèmes catalytiques
sont des complexes organométalliques possédant au moins un ligand π de type
cyclopentadiényle ou apparenté. Ils sont préparés traditionnellement par réaction d'un sel
d'un ligand avec un sel de terre rare, généralement dans des solvants polaires tel qu'un
éther. Avant leur utilisation dans les procédés connus de préparation des systèmes
25 catalytiques, ils doivent être isolés du milieu réactionnel dans lequel ils ont été préparés et
doivent être aussi purifiés pour éviter que la présence d'impuretés n'interfèrent sur la
formation et la stabilité de l'espèce (ou des espèces) active(s) responsable(s) de la
polymérisation et ne se retrouvent dans le milieu de polymérisation. La purification de
métallocènes aux fins de la préparation des systèmes catalytiques susmentionnés passe
30 donc par au moins une séparation des métallocènes du milieu réactionnel dans lequel ils ont
été synthétisés. La séparation et la purification sont accomplies par exemple par des
opérations de filtration, de lavage, d'évaporation de solvant, de recristallisation et de
séchage des métallocènes. Ces opérations sont longues, délicates pour certaines d'entre
elles et génèrent de nombreux effluents à traiter notamment lorsqu'il s'agit de synthétiser
35 de grosses quantités de métallocènes. Au final, elles ont pour résultat de complexifier le
procédé de préparation des systèmes catalytiques. Par ailleurs, il est constaté que les
métallocènes, une fois isolés de leur milieu réactionnel et une fois purifiés, sont peu solubles
ou ne sont pas solubles dans les solvants hydrocarbonés utilisés dans les procédés de
polymérisation des diènes, des α -oléfinés ou de l'éthylène. Cette faible solubilité ou ce
40 défaut de solubilité complique lui aussi la préparation des systèmes catalytiques dans ces
solvants hydrocarbonés et leur utilisation en polymérisation. Par conséquent, il y a un intérêt

à trouver un procédé de préparation du système catalytique qui permet de supprimer ces étapes qui consistent à isoler et à purifier le métallocène.

Les Demanderesses, poursuivant leurs efforts, ont découvert un procédé de préparation du système catalytique qui permet de supprimer ces étapes et fournit un système catalytique actif vis-à-vis de la polymérisation d'oléfines, comme les diènes conjugués et l'éthylène.

Ainsi, l'invention concerne un procédé de préparation d'un système catalytique, lequel système catalytique est à base au moins :

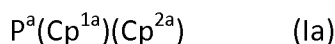
- d'un monomère de préformation choisi dans le groupe constitué par les diènes conjugués, l'éthylène et leur mélange,
- d'un métallocène de formule (I) ou de formule (II)



- Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- Cp^* , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- P étant un groupe pontant les deux groupes Cp^* et comprenant un atome de silicium ou de carbone,
- d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur,

lequel procédé comprend les réactions a), b) et c) suivantes :

- a) synthétiser le métallocène dans un solvant hydrocarboné à partir d'un sel de la terre rare et d'un proligand, composé de formule (Ia) ou (IIa), en présence d'une base



- Cp^{1a} et Cp^{2a} , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- Cp^{3a} étant choisi dans le groupe constitué par le fluorène, les fluorènes substitués, le cyclopentadiène, les cyclopentadiènes substitués, l'indène et les indènes substitués,
- P^a étant un pont reliant Cp^{1a} et Cp^{2a} , et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

b) faire réagir le co-catalyseur avec le métallocène dans le milieu réactionnel résultant de la réaction a),

c) faire réagir le monomère de préformation avec le produit de la réaction b) dans le milieu réactionnel résultant de la réaction b).

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

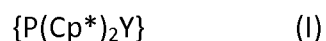
Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants du système catalytique, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux.

Dans la présente demande, on entend par métallocène un complexe organométallique dont le métal, en l'espèce l'atome de terre rare, est lié à deux groupes Cp* ou à une molécule de ligand constituée de deux groupes Cp* reliés entre eux par un pont P. Les groupes Cp*, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, ces groupes pouvant être substitués ou non substitués. On rappelle que les terres rares sont des métaux et désignent les éléments scandium, yttrium et les lanthanides dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

Dans la présente demande, on entend par proligand un composé qui est destiné à être transformé en ligand du métallocène.

Le procédé conforme à l'invention porte sur la préparation d'un système catalytique dans un solvant hydrocarboné. Par cette formulation, il faut comprendre que le solvant dans lequel est le système catalytique est un solvant hydrocarboné.

Le procédé conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre la réaction a). La réaction a) permet de préparer le métallocène de formule (I) ou (II) qui est un élément essentiel à base duquel est constitué le système catalytique.



- Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- Cp*, identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- 5 - P étant un groupe pontant les deux groupes Cp* et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

Un élément clef de la réaction a) consiste à préparer le métallocène directement dans un solvant hydrocarboné qui fera office de solvant du système catalytique, ce qui permet
10 d'engager le métallocène dans les réactions ultérieures du procédé sans avoir à l'isoler et à le purifier. Le solvant hydrocarboné qui fera office de solvant du système catalytique est de préférence un solvant contenant 5 à 12 atomes de carbone. Il peut être aliphatique, de préférence le méthylcyclohexane ou aromatique, de préférence le toluène. Le solvant hydrocarboné est de manière plus préférentielle le méthylcyclohexane ou le toluène.

15 Le métallocène est préparé traditionnellement à partir d'un sel de la terre rare et d'un proligand.

Lorsque le métallocène est de formule (I), le proligand est un composé de formule (Ia)



- Cp^{1a} et Cp^{2a}, identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- 25 - P^a étant un pont reliant les 2 groupes Cp^{1a} et Cp^{2a}, et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

Lorsque le métallocène est de formule (II), le proligand est un composé de formule (IIa)



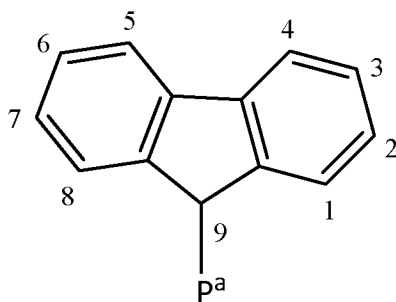
- Cp^{3a} étant choisi dans le groupe constitué par le fluorène, les fluorènes substitués, le cyclopentadiène, les cyclopentadiènes substitués, l'indène et les
35 indènes substitués.

Le sel de terre rare peut être un halogénure de terre rare, en particulier un chlorure, un amidure de terre rare ou un borohydrure de terre rare, comme décrit par exemple dans les demandes de brevet EP 1 092 731, WO 2007054223 et WO 2007054224. A titre de sel de
40 terre rare sont préférés les halogénures de lanthanides, en particulier les chlorures, les amidures de lanthanides, les borohydrures de lanthanide, et tout particulièrement les

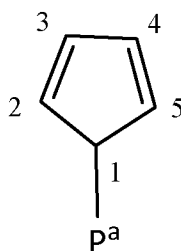
halogénures de néodyme, notamment le chlorure de néodyme et le borohydrure de néodyme. Les sels peuvent être sous la forme solvatée par une ou plusieurs molécules d'un éther tels que les sels $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ou non solvatée tels que le sel NdCl_3 .

En ce qui concerne les composés de formule (Ia), les groupes cyclopentadiényles, fluorényles et indényles substitués sont par exemple substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone ou encore par des radicaux trialkylsilyles tels que SiMe_3 . Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes que sont les cyclopentadiènes, les fluorènes et indènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

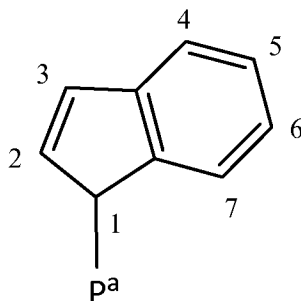
A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer particulièrement le 2,7-ditertibutyle-fluorényle, le 3,6-ditertibutyle-fluorényle. Les positions 2, 3, 6 et 7 désignent respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté dans le schéma ci-après, la position 9 correspondant à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P^a .



A titre de groupes cyclopentadiényles substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiényle. La position 2 (ou 5) désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P^a , comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

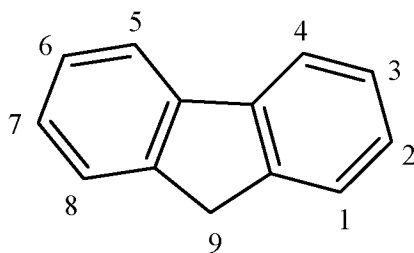


A titre de groupes indényles substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle. La position 2 désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P^a , comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



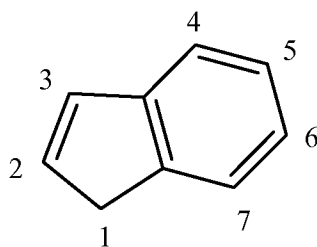
En ce qui concerne les composés de formule (IIa), les substituants du cyclopentadiène, du fluorène ou de l'indène sont par exemple des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone, des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone ou encore des radicaux trialkylsilyles tels que SiMe_3 .

Pour les fluorènes substitués, on peut citer particulièrement le 2,7-ditertiobutyle-fluorène, le 3,6-ditertiobutyle-fluorène. Les positions 2, 3, 6 et 7 désignent respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



Pour les cyclopentadiènes substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiène.

Pour les indènes substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le 2-méthylindène, le 2-phénylindène. La position 2 désigne la position de l'atome de carbone comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



La synthèse du métallocène à partir du sel de la terre rare et du proligand procède en 2 étapes. La première étape est une réaction de déprotonation du proligand en présence d'une base pour former un sel du proligand, la deuxième étape consiste à faire réagir le sel du proligand avec le sel de terre rare.

Dans la première étape, on fait réagir typiquement le proligand avec la base selon une stœchiométrie qui correspond à entre 1 et 1.5 mole de base par mole de proton acide du proligand. Le proton acide est le proton présent sur le cycle à 5 atomes de carbone qui constitue les groupes Cp^{1a}, Cp^{2a} et Cp^{3a}. La stœchiométrie est typiquement entre 1 et 1.5 mole de base par mole de proligand de formule (IIa) et entre 2 et 3, préférentiellement entre 2 et 2.2 moles de base par mole de proligand de formule (Ia). La première étape est conduite sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou argon, dans des conditions anhydres et se passe traditionnellement en deux phases sous agitation dans un réacteur. La première phase correspond à l'ajout de la base au proligand à une température allant typiquement de -80 à 60°C, de préférence de -20°C à 60°C, de manière plus préférentielle de 0 à 30°C. La deuxième phase revient à maintenir sous agitation le milieu réactionnel résultant de la première phase généralement dans les conditions suivantes : à une température de -20 à 60°C pendant 10 minutes à 24 heures, puis à une température de 20 à 90°C, en particulier de 20 à 70°C. On conduit généralement la première étape en présence d'un solvant. A l'issue de la première étape est préparé un sel du ligand qui tient lieu de forme déprotonée du proligand. Le sel du ligand constitue un intermédiaire réactionnel dans la synthèse du métallocène. Cet intermédiaire réactionnel peut être isolé ou non de son milieu réactionnel avant d'être utilisé dans la deuxième étape de la synthèse du métallocène. Les opérations pour isoler et purifier un sel de ligand sont bien connues de l'homme de l'art dans la synthèse de sels de ligand, comme par exemple la filtration, la précipitation dans un second solvant, le lavage, la recristallisation et peuvent être utilisées dans le cas présent. De telles opérations sont par exemple décrites dans les documents EP 1 092 731, WO 2007054223 et WO 2007054224.

La base utilisée dans la première étape est typiquement un alkyle métallique ou un amidure de métal alcalin. A titre d'alkyle métallique, on peut utiliser un alkylmagnésium, un alkyllithium ou un alkylaluminium. A titre d'amidure de métal alcalin, on peut utiliser un bis(triméthylsilyl)amidure d'alcalin, un diisopropylamidure d'alcalin, tel que le bis(triméthylsilyl)amidure de lithium ou le diisopropylamidure de lithium. De préférence, la base est de préférence un alkyllithien, de manière plus préférentielle le butyllithium, de manière encore plus préférentielle le n-butyllithium.

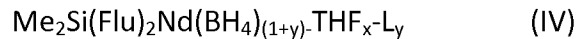
Le solvant utilisé pour la première étape peut être un éther, un composé hydrocarboné, ou leur mélange. Comme éther, seront préférés le diéthyléther et le tétrahydrofuranne. Comme composé hydrocarboné, conviennent les solvants aliphatiques ou aromatiques, de préférence le solvant hydrocarboné qui fera office de solvant du système catalytique.

La variante du procédé qui utilise un éther comme solvant de la première étape, nécessite d'isoler et de purifier le sel du ligand. Selon cette variante, le sel du ligand se présente sous la forme d'une poudre. En revanche la variante du procédé qui utilise un composé

hydrocarboné comme solvant de la première étape, ne nécessite ni d'isoler, ni de purifier le sel du ligand, ce qui représente un avantage certain sur l'autre variante.

Dans la deuxième étape, on fait réagir généralement le sel du ligand avec le sel de terre rare selon une stoechiométrie qui correspond à entre 0.45 et 0.75 mole de sel de terre rare par mole de carbanion issu de la première étape. La stoechiométrie est typiquement entre 0.45 et 0.75, de préférence entre 0.45 et 0.55 mole de sel de terre rare par mole de sel de ligand pour un proligand de formule (IIa) et entre 0.9 à 1.5, de préférence entre 0.95 et 1.1 mole de sel de terre rare par mole de sel de ligand pour un proligand de formule (Ia). La deuxième étape est aussi conduite sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou argon, dans des conditions anhydres et se passe traditionnellement en deux phases sous agitation. La première phase correspond à l'ajout du sel de terre rare au sel du ligand à une température généralement allant de -20 à 90°C, de préférence de 20 à 60°C. La deuxième phase revient à maintenir le milieu réactionnel résultant de la première phase sous agitation généralement dans les conditions suivantes : pendant 10 minutes à 24 heures à une température allant de 20 à 90°C, en particulier de 20 à 60°C. Comme une étape clef du procédé conforme à l'invention de préparation du système catalytique est l'utilisation du métallocène sans avoir à isoler du milieu réactionnel dans lequel le métallocène a été synthétisé, la deuxième étape pour préparer le métallocène est conduite dans le solvant hydrocarboné qui fera office de solvant du système catalytique. Lorsque le sel du ligand et le sel de la terre rare sont utilisés sous la forme d'une solution ou d'une suspension dans un solvant pour être introduits dans le réacteur, ce solvant est un solvant hydrocarboné, aliphatique ou aromatique. Il peut être différent du solvant hydrocarboné qui fera office de solvant du système catalytique, puisque la quantité volumique de ce solvant ajouté au cours de l'introduction de ces réactifs sera minoritaire dans le système catalytique par rapport au volume total de solvant.

Selon une variante applicable à la synthèse d'un métallocène dont le symbole Y comprend un motif borohydrure, le sel du ligand peut réagir d'abord avec un halogénure de terre rare dans les mêmes conditions que la deuxième étape de la réaction a) décrites précédemment, en particulier le chlorure de terre rare. Il se forme alors le complexe chloré comme intermédiaire qui réagit à son tour avec un borohydrure de sel alcalin, tel que le borohydrure de sodium, ajouté au milieu réactionnel une fois le complexe chloré formé. Le déplacement de l'atome de chlore par le groupe borohydrure dans le métallocène est réalisé dans des conditions réactionnelles identiques à celles de la deuxième étape de la réaction a). Cette variante permet par exemple de synthétiser un métallocène de formule (I), notamment le métallocène de formule (IV) avec l'avantage de ne pas préparer au préalable le sel de terre rare $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ qui n'est pas un produit commercial.



- Flu représentant le groupe C_{13}H_8 .
- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
- x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

A l'issue de la réaction a), c'est-à-dire une fois que le métallocène a été synthétisé, on fait réagir le métallocène avec un co-catalyseur dans la réaction b) pour activer le métallocène, sachant que le métallocène est toujours dans le milieu réactionnel résultant de la réaction a). Autrement dit, le co-catalyseur est ajouté au milieu réactionnel résultant de la réaction a) et contenant le métallocène obtenu dans la réaction a).

La réaction b) est une activation du métallocène par le co-catalyseur, aussi communément appelé agent alkylant. La réaction b) est également communément appelée alkylation. Le co-catalyseur est utilisé selon un rapport molaire (co-catalyseur / métal du métallocène) allant de préférence de 0.5 à 100, de manière plus préférentielle 1 à 100, de manière encore plus préférentielle de 1 à 10. Dans la réaction b), la concentration en métal du co-catalyseur est de préférence comprise dans un domaine allant de 0.00005 à 5 mol/l dans le milieu réactionnel, préférentiellement de 0.0005 à 3 mol/L. La réaction b) est aussi conduite sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou argon, dans des conditions anhydres et se passe traditionnellement en deux phases sous agitation. La première phase correspond à l'ajout du co-catalyseur au métallocène à une température allant typiquement de 20 à 80°C. Le co-catalyseur est généralement ajouté sous la forme d'une solution dans un solvant hydrocarboné, aliphatique ou aromatique, de préférence aliphatique comme l'hexane, l'heptane ou le méthylcyclohexane, généralement à une concentration allant de 0.1 à 5 mol/l. Le solvant utilisé pour introduire le co-catalyseur dans le réacteur peut être différent du solvant hydrocarboné qui fera office de solvant du système catalytique, puisque la quantité volumique de ce solvant ajouté au cours de l'introduction du co-catalyseur sera minoritaire dans le système catalytique par rapport au volume total de solvant.

La deuxième phase revient à maintenir le milieu réactionnel résultant de la première phase sous agitation généralement dans les conditions suivantes : à une température allant de 20 à 80°C, en particulier de 20 à 60°C, pendant 1 minute à 24 heures, de préférence de 1 minute à 1 heure, plus préférentiellement entre 10 et 20 min.

Le co-catalyseur est de manière bien connu un composé organométallique. Peuvent convenir les composés organométalliques capables d'activer le métallocène, tels que les composés organomagnésiens, organoaluminiques et organolithiens. Le co-catalyseur est préférentiellement un organomagnésien, c'est-à-dire un composé qui présente au moins une liaison C-Mg. A titre de composés organomagnésiens on peut citer les diorganomagnésiens, en particulier les dialkylmagnésiens et les halogénures

d'organomagnésien, en particulier les halogénures d'alkylmagnésien. Le composé diorganomagnésien présente deux liaisons C-Mg, en l'espèce C-Mg-C ; l'halogénure d'organomagnésien présente une liaison C-Mg. De manière plus préférentielle, le co-catalyseur est un diorganomagnésien.

5

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le co-catalyseur est un composé organométallique comportant un groupe alkyle lié à l'atome de métal. A titre de co-catalyseur, également appelé agent d'alkylation, conviennent particulièrement les alkylmagnésiens (également appelés alkylmagnésium), tout particulièrement les
10 dialkylmagnésiens (également appelés dialkylmagnésium) ou les halogénures d'alkylmagnésien (également appelés halogénures d'alkylmagnésium). Le radical alkyle ou les radicaux alkyles dans ce mode de réalisation particulièrement préférentiel comprennent typiquement 2 à 8 atomes de carbone. Le co-catalyseur est plus préférentiellement le dibutylmagnésium, le butyloctylmagnésium, butyléthylmagnésium ou le chlorure de
15 butylmagnésium. Le co-catalyseur est avantageusement le butyloctylmagnésium.

A l'issue de la réaction b), on procède à la réaction c) en faisant réagir le monomère de préformation avec le produit de la réaction b) qui est toujours dans son milieu réactionnel résultant de la réaction b). La réaction b) est une préformation du système catalytique. Le
20 monomère de préformation est utilisé selon un rapport molaire (monomère de préformation / métal du métallocène) allant de préférence de 5 à 1000, de manière plus préférentielle de 10 à 500. La réaction c) est aussi conduite sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou argon, dans des conditions anhydres et se passe sous agitation traditionnellement en deux phases ou trois phases. La première phase correspond à l'ajout
25 du monomère de préformation au produit de la réaction b) à une température allant généralement de 20 à 90°C, de préférence de 20 à 60°C. La deuxième phase revient à maintenir sous agitation le milieu réactionnel résultant de la première phase généralement dans les conditions suivantes : à une température allant de 40 à 120°C, en particulier de 40 à 90°C, pendant 0.5 heure à 48 heures, de préférence de 1 heure à 25 heures. La deuxième
30 phase est le cas échéant suivie d'une troisième phase pour éliminer le monomère de préformation qui n'aurait pas réagi. La troisième phase est traditionnellement accomplie par une opération de dégazage du réacteur par balayage à l'azote à une température généralement allant de 20 à 80°C, lequel réacteur contient le milieu réactionnel.

35 Le monomère de préformation est choisi dans le groupe constitué par les diènes conjugués, l'éthylène et leur mélange. Lorsque le monomère de préformation est un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué, la fraction molaire d'éthylène dans le monomère de préformation peut varier dans une large mesure, notamment dans un domaine allant de 0.01 à moins de 1. Le diène conjugué est de préférence un 1,3-diène tel que le 1,3-butadiène
40 ou l'isoprène.

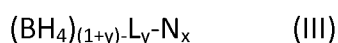
Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le monomère de préformation est le 1,3-butadiène ou l'isoprène.

5 Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le monomère de préformation est un mélange d'éthylène et de 1,3-butadiène.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le métallocène est de formule (I). Les groupes Cp* du métallocène de formule (I) sont de préférence identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈. De manière plus préférentielle, les groupes Cp* du métallocène de formule (I) représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈. Selon ce mode de réalisation, l'homme du métier comprend que le proligand est un composé de formule (Ia) dans lequel les groupes Cp* sont de préférence identiques et choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈, de manière plus préférentielle représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le symbole Y dans la formule (I) ou (II) représente un groupe Met-G, avec le symbole Met désignant un atome de métal qui est une terre rare et le symbole G désignant un groupe comprenant le motif borohydrure BH₄ ou désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode. Selon ce mode de réalisation, le sel de terre rare utilisé dans l'étape a) est un borohydrure de terre rare ou un halogénure de terre rare.

25 Dans la variante selon laquelle Y représente Met-G avec G comprenant un motif borohydrure, le symbole G désigne de préférence un groupe de formule (III)



dans laquelle

- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
- N représente une molécule d'un éther, de préférence tétrahydrofuranne,
- x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

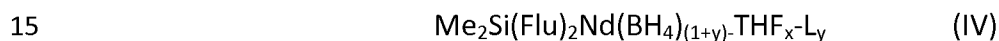
35 Dans la variante selon laquelle Y représente Met-G avec G étant un atome d'halogène, le symbole G désigne de préférence un atome de chlore, auquel cas le sel de terre rare utilisé dans la réaction a) est un chlorure de terre rare.

40 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la terre rare est de préférence un lanthanide dont le numéro atomique varie de 57 à 71, de manière plus

préférentielle le néodyme (Nd), ce qui implique que le sel de terre rare utilisé à la réaction a) est de préférence un sel de lanthanide, de manière plus préférentielle un sel de néodyme.

5 Lorsque le métallocène est de formule (I), le pont P répond de préférence à la formule ZR^1R^2 , Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, en particulier un méthyle. De manière plus préférentielle, le pont P est de formule SiR^1R^2 . De manière encore plus préférentielle, le pont P est de formule $SiMe_2$. Ces modes préférentiels de réalisation définissent la structure du proligand de formule (Ia) utilisé dans la réaction a)
10 de par la nature du pont P^a qui est de même structure chimique que le pont P.

Selon un mode de réalisation tout particulièrement préférentiel de l'invention, le métallocène est un borohydruure de diméthylsilyl bis-fluorényle néodyme de formule (IV)



Flu représentant le groupe $C_{13}H_8$.

- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
- 20 - x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la concentration molaire en métal du métallocène dans le système catalytique a de préférence une valeur allant de
25 0.0001 à 0.08 mol/l, de manière plus préférentielle de 0.001 à 0.05 mol/l.

Le système catalytique préparé selon le procédé conforme à l'invention peut être utilisé ensuite dans la polymérisation d'un monomère M. S'il n'est pas utilisé de suite, il est stocké dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte, en particulier sous azote, à une
30 température allant de -20°C à la température ambiante (23°C), par exemple dans des bouteilles fermées hermétiquement.

Le monomère M est à distinguer du monomère de préformation utilisé dans la préparation du système catalytique dans la réaction b) : le monomère M peut être ou ne pas être
35 identique au monomère utilisé dans la réaction b). Le monomère M est choisi dans le groupe des monomères constitués par les diènes conjugués, l'éthylène, les α -monooléfines et leurs mélanges. A titre de diènes conjugués conviennent tout particulièrement les 1,3-diènes ayant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

Selon la microstructure et la longueur des chaînes polymères préparées par le procédé conforme à l'invention, le polymère peut être un élastomère.

La polymérisation est conduite de préférence en solution, en continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique, de préférence un solvant qui est identique au solvant du système catalytique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Le monomère M peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le système catalytique ou inversement le système catalytique peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le monomère. Le monomère et le système catalytique peuvent être introduits simultanément dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation, notamment dans le cas d'une polymérisation en continu. La polymérisation est conduite typiquement dans des conditions anhydres et en l'absence d'oxygène, en présence éventuelle d'un gaz inerte. La température de polymérisation varie généralement dans un domaine allant de 40 à 120°C.

La polymérisation peut être stoppée par refroidissement du milieu de polymérisation. Le polymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier comme par exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.

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, donnés à titre illustratif et non limitatif.

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II.1-Réactifs et solvants

Le méthylcyclohexane, le toluène et le butadiène ont été épurés sur garde d'alumine.

Le butyl lithium provient de chez Aldrich (1,4 mol.L⁻¹) et a été utilisé sans purification supplémentaire.

Le butyloctyl magnésium dans l'heptane (20% massique) qui est utilisé comme co-catalyseur provient de chez Chemtura et a été utilisé sans purification supplémentaire.

L'adduit Nd(BH₄)₃THF₃ a été préparé selon le protocole décrit dans l'article S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654-5660.

L'adduit NdCl₃THF₂ a été synthétisé selon la méthode B décrite dans « Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry », Volume 6, 1997, publié par W. A. Herrmann, Frank T. Edelman.

Le complexe $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]_2$ a été préparé selon le protocole décrit dans la demande de brevet FR2893028.

Le proligand $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2$ a été préparé selon le protocole décrit dans la demande de brevet FR2893028.

5

II.2-Analyses :

II.2-1-Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La microstructure des polymères a été déterminée par analyse RMN ^{13}C . Les spectres sont acquis sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde « large bande » BBLz-grad 5 mm. L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chaque acquisition. Les échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré. Le spectre RMN ^{13}C est calibré avec le carbone du CDCl_3 à 77 ppm. Les intégrations réalisées pour calculer la microstructure sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous.

15

Tableau 1

Structure	Déplacements chimiques ^{13}C (ppm)	Nombre de C considérés
CH=CH du PB1-4.	128 - 133	2
CH éthylénique du PB1-2	112 - 115	1
CH du motif cycles à 6	41 - 42	2
C en alpha de la fonction vinyl du PB1-2	34,3 - 35,8	2
CH2 du PE	26,8 - 31,5	2

II.2-2-Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La température transition vitreuse (T_g) a été déterminée par DSC sur un Appareil DSC 822 B Mettler Toledo, sous atmosphère d'hélium et selon le protocole suivant :

- échantillon porté de la température ambiante à + 100 °C
- Refroidissement rapide jusqu'à - 150 °C
- nouvelle montée en température de - 150°C à +200°C, à 20°C/min.

25

II.3-Exemple conforme à l'invention : exemple 1

Le système catalytique est préparé selon le procédé conforme à l'invention.

A une solution de $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2$ (0,545 g, 1,40 mmol) dans le toluène (50 mL) est additionnée sous atmosphère inerte d'azote et à température ambiante une solution de n-butyllithium dans l'hexane à 1,4M (2,2 mL, 3,08 mmol). La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 12h, puis est chauffée sous agitation à 60°C pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, l'adduit $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3\text{THF}_2$ (0,570 g, 1. 40 mmol)

30

est additionné sous atmosphère inerte d'azote au mélange réactionnel et la suspension est agitée pendant 12 heures à température ambiante. A cette suspension est additionnée sous atmosphère inerte d'azote et à température ambiante une solution de butyloctyl magnésium (BOMAG) à 0,834 M dans l'heptane (3,72 mL, 3,10 mmol, 2,2 équivalents par rapport à la quantité de néodyme), puis 107 mL de toluène et enfin du butadiène (10,7 mL, 127,6 mmol, 90 équivalents par rapport à la quantité de néodyme). Le mélange réactionnel est agité pendant 24h à 60°C. Au terme de cette période, une solution marron de système catalytique est obtenue avec une concentration finale en néodyme de 0,00857 mol/L.

- 10 Le système catalytique est ensuite utilisé dans la copolymérisation d'éthylène et 1,3-butadiène selon le mode opératoire suivant :
- Dans un réacteur de 500 mL contenant du méthylcyclohexane (300 ml), on ajoute le système catalytique (5.47 ml) le butyloctylmagnésium (BOMAG, 2,8 équivalents molaires par rapport au néodyme), et les monomères, les monomères 1,3-butadiène et l'éthylène étant introduits
- 15 sous la forme d'un mélange gazeux contenant 20% molaire de 1,3-butadiène. La polymérisation est conduite à 80°C et à pression constante de 4 bars. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement et dégazage du réacteur et le solvant est évaporé pour récupérer le copolymère sec. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de copolymère synthétisé par mole de système catalytique et par heure (kg/mol.h).
- 20

II.4-Exemples non conformes à l'invention :

- Les exemples 2 et 3 ne sont pas conformes à l'invention, en ce que le métallocène, une fois synthétisé, est isolé de son milieu réactionnel avant d'être utilisé dans un système catalytique décrit selon le document WO 2007054224.
- 25

II.4-1-Exemple 2 :

- A une solution de $\text{Me}_2\text{SiFLu}_2$ (0,504 g, 1,29 mmol) dans le toluène (50 mL) est sous atmosphère inerte d'azote additionnée à température ambiante une solution de n-butyl lithium dans l'hexane à 1,4M (2,04 mL, 2.87 mmol). La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 12h puis est chauffée sous agitation à 60°C pendant 2 heures. Le produit est ensuite séché sous vide pour obtenir une poudre jaune orangée pendant 24 h. A une suspension de $\text{Me}_2\text{SiFLu}_2\text{Li}_2$ (0,520 g, 1,29 mmol) dans 75 mL d'éther,
- 35 l'adduit $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3\text{THF}_3$ (0,525 g, 1. 29 mmol) en suspension dans l'éther (75 mL) est additionné sous atmosphère inerte d'azote au mélange réactionnel et la suspension est agitée pendant 12 heures à température ambiante. Le solvant est enfin évaporé sous vide pendant 24 h et le produit obtenu est une poudre marron.

- 40 Dans un réacteur de 500 mL contenant du méthylcyclohexane (300 ml), on ajoute le métallocène (31.3 mg), le butyloctylmagnésium (BOMAG, 5 équivalents molaire par rapport

au néodyme). La polymérisation est conduite à 80°C et à pression constante de 4 bars. Les monomères 1,3-butadiène et l'éthylène sont introduits sous la forme d'un mélange gazeux contenant 20% molaire de 1,3-butadiène. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement et dégazage du réacteur et le solvant est évaporé pour récupérer le copolymère sec. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de copolymère synthétisé par mole de système catalytique et par heure (kg/mol.h).

II.4-2-Exemple 3 :

L'exemple 3 diffère de l'exemple 2 en ce que dans la synthèse du métallocène de l'exemple 3 le sel du proligand $\text{Me}_2\text{SiFLu}_2\text{Li}_2$ résultant de la déprotonation du ligand par la base n'est pas isolé de son milieu réactionnel avant de réagir avec le sel de terre rare. Il est noté que la synthèse du métallocène est conduite dans les mêmes conditions que la synthèse du métallocène de l'exemple 1. Contrairement à l'exemple 1, le métallocène de l'exemple 2 est isolé de son milieu réactionnel avant d'être utilisé dans la préparation du système catalytique.

A une solution de $\text{Me}_2\text{SiFLu}_2$ (0,545 g, 1,40 mmol) dans le toluène (50 mL) est additionnée sous atmosphère inerte d'azote et à température ambiante une solution de n-butyl lithium dans l'hexane à 1,4M (2,2 mL, 3,08 mmol). La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 12h puis est chauffée sous agitation à 60°C pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, l'adduit $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (0,570 g, 1,40 mmol) est additionné sous atmosphère inerte d'azote au mélange réactionnel et la suspension est agitée pendant 12 heures à température ambiante. Le solvant est enfin évaporé sous vide pendant 24h et le produit obtenu est une poudre marron. (1,04 g)

Dans un réacteur de 500 mL contenant du méthylcyclohexane (300 ml), on ajoute le métallocène (33.5 mg), le butyloctylmagnésium (BOMAG, 5 équivalents molaire par rapport au néodyme). La polymérisation est conduite à 80°C et à pression constante de 4 bars. Les monomères 1,3-butadiène et l'éthylène sont introduits sous la forme d'un mélange gazeux contenant 20% molaire de 1,3-butadiène. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement et dégazage du réacteur et le solvant est évaporé pour récupérer le copolymère sec. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de copolymère synthétisé par mole de système catalytique et par heure (kg/mol.h).

II.5-Résultats :

Les activités catalytiques des systèmes catalytiques figurent dans le tableau 2 : elles sont exprimées en base 100, la valeur 100 étant attribuée à l'exemple 2. Une valeur supérieure à 100 indique une augmentation de l'activité catalytique.

5

Tableau 2

Exemple	2	3	1
Activité catalytique	100	95	91

10 La microstructure et la température de transition vitreuse des polymères obtenus sont données dans le tableau 3. La proportion des unités éthylène dans le polymère est exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des unités constituant le polymère. Les proportions des unités formées à partir du monomère 1,3-butadiène, à savoir de motif 1,4 ; de motif 1,2 et de motif cyclique sont exprimées en pourcentage molaire par rapport à
15 l'ensemble des unités formées à partir du monomère 1,3-butadiène dans le polymère.

Tableau 3

Exemple	Ethylène (%mol)	1-4 (%mol)	1-2 (%mol)	Cycle (%mol)	Tg (°C)
1	82	25	26	49	-34
2	83	24	22	54	-33
3	82	25	26	49	-34

20

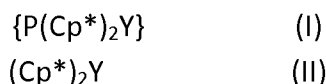
On constate que le système catalytique préparé selon le procédé conforme à l'invention est
25 efficace dans la polymérisation, puisqu'il permet la synthèse de polymère ayant la même microstructure que les polymères obtenus dans les exemples 2 et 3. Même si on note une légère baisse d'activité catalytique par rapport à l'exemple 2, il s'avère qu'elle est moindre si elle est comparée avec celle de l'exemple 3. La comparaison de l'exemple 1 avec l'exemple 3 est très pertinente, car le métallocène utilisé dans les exemples 1 et 3 est préparé dans les
30 mêmes conditions, c'est-à-dire sans isoler le sel du proligand, ce qui n'est pas le cas du métallocène de l'exemple 2.

En résumé, le procédé conforme à l'invention a l'avantage de simplifier la préparation des systèmes catalytiques, notamment en permettant d'utiliser le métallocène dans le milieu
35 réactionnel dans lequel il a été isolé.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un système catalytique, lequel système catalytique est à base
au moins :

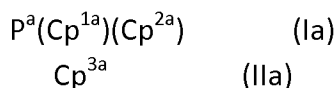
- d'un monomère de préformation choisi dans le groupe constitué par les diènes conjugués, l'éthylène et leur mélange,
- d'un métallocène de formule (I) ou de formule (II),
- d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur,



- Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- Cp^* , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- P étant un groupe pontant les deux groupes Cp^* et comprenant un atome de silicium ou de carbone,

lequel procédé comprend les réactions a), b) et c) suivantes :

a) synthétiser le métallocène dans un solvant hydrocarboné à partir d'un sel de la terre rare et d'un proligand, composé de formule (Ia) ou (IIa), en présence d'une base



- Cp^{1a} et Cp^{2a} , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- Cp^{3a} étant choisi dans le groupe constitué par le fluorène, les fluorènes substitués, le cyclopentadiène, les cyclopentadiènes substitués, l'indène et les indènes substitués,
- P^a étant un pont reliant Cp^{1a} et Cp^{2a} , et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

b) faire réagir le co-catalyseur avec le métallocène dans le milieu réactionnel résultant de la réaction a),

c) faire réagir le monomère de préformation avec le produit de la réaction b) dans le milieu réactionnel résultant de la réaction b).

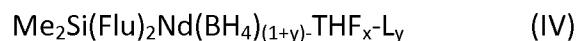
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le co-catalyseur est un organomagnésien, de préférence un diorganomagnésien.
- 5 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le co-catalyseur est un composé organométallique comportant un groupe alkyle lié à l'atome de métal.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le co-catalyseur est un dialkylmagnésien ou un halogénure d'alkylmagnésien, préférentiellement le
10 butyloctylmagnésium, le dibutylmagnésium, le butyléthylmagnésium ou le chlorure de butylmagnésium, plus préférentiellement le butyloctylmagnésium.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le métallocène est de formule (I).
- 15 6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel Cp^1 et Cp^2 sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$.
- 20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 6 dans lequel Cp^1 et Cp^2 représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le symbole Y représente un groupe Met-G, avec le symbole Met désignant un atome de métal qui est
25 une terre rare et le symbole G désignant un groupe comprenant le motif borohydrure BH_4 ou désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le symbole G désigne un atome de chlore
30 ou un groupe de formule (III)
- $$(BH_4)_{(1+y)}-L_y-N_x \quad (III)$$
- dans laquelle
- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
 - 35 - N représente une molécule d'un éther, de préférence tétrahydrofuranne,
 - x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
 - y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la terre rare est un
40 lanthanide dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la terre rare est le néodyme, Nd.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel le pont P répond à la formule ZR^1R^2 , Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle.

13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel Z est Si.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel le métallocène est un borohydrure de diméthylsilyl bis-fluorényle néodyme de formule (IV) :



- Flu représentant le groupe C_{13}H_8 .
- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
- x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le monomère de préformation est le 1,3-butadiène ou l'isoprène.

16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel le monomère de préformation est un mélange d'éthylène et de 1,3-butadiène.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel le rapport molaire du monomère de préformation / métal du métallocène a une valeur allant de 5 à 1000, préférentiellement de 10 à 500.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel le rapport molaire de co-catalyseur sur le métal du métallocène a une valeur allant de 0.5 à 100, de préférence de 1 à 100, de manière plus préférentielle de 1 à 10.

19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel le solvant hydrocarboné est aromatique, ou aliphatique, de préférence le méthylcyclohexane ou le toluène.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans lequel la base est un alkyle métallique ou un amidure alcalin, de préférence un alkyllithien, de manière plus préférentielle le butyllithium.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/052041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F5/00 C08F4/54 C08F10/02
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)
C07F C08F

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, CHEM ABS Data, WPI 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 2013/014383 A1 (UNIV LILLE 1 SCIENCES & TECHNOLOGIES [FR]; CHENAL THOMAS [FR]; MORTREU) 31 January 2013 (2013-01-31) the whole document -----	1-20



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

1 November 2017

Date of mailing of the international search report

08/11/2017

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

Diederer, Jeroen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/052041

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013014383 A1	31-01-2013	EP 2734554 A1	28-05-2014
		FR 2978152 A1	25-01-2013
		US 2014200313 A1	17-07-2014
		WO 2013014383 A1	31-01-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052041

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F5/00 C08F4/54 C08F10/02 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) C07F C08F		
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, CHEM ABS Data, WPI 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 2013/014383 A1 (UNIV LILLE 1 SCIENCES & TECHNOLOGIES [FR]; CHENAL THOMAS [FR]; MORTREU) 31 janvier 2013 (2013-01-31) le document en entier -----	1-20
☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
1 novembre 2017	08/11/2017	
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 Diederren, Jeroen

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052041

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013014383 A1	31-01-2013	EP 2734554 A1	28-05-2014
		FR 2978152 A1	25-01-2013
		US 2014200313 A1	17-07-2014
		WO 2013014383 A1	31-01-2013
