



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/06/30

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/01/11

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/01/04

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/001863

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/002446

(30) Priorité/Priority: 1999/07/05 (99/08648) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C08F 10/02, C08F 4/54, C08F 20/06

(71) Demandeur/Applicant:
RHODIA TERRES RARES, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
CARPENTIER, JEAN-FRANCOIS, FR;
CHENAL, THOMAS, FR;
GROMADA, JEROME, FR;
MORTREUX, ANDRE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : SYSTEME CATALYTIQUE A BASE DE TERRE RARE ET DE MAGNESIUM, NOUVEL ALCOOLATE DE NEODYME, UTILISATION POUR LA POLYMERISATION DE COMPOSES INSATURES

(54) Title: CATALYTIC SYSTEM BASED ON RARE EARTH AND MAGNESIUM. NOVEL NEODYMIUM ALCOHOLATE, USE FOR POLYMERISING UNSATURATED COMPOUNDS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un système catalytique à base de terre rare et de magnésium et son utilisation pour la polymérisation de composés insaturés. Le système catalytique de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend un composé constitué par le produit de la réaction entre: un alcoolate de terre rare; un organo-magnésien. L'alcoolate peut être préparé notamment par réaction d'un halogénure de terre rare avec un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux. L'invention concerne aussi un alcoolate de néodyme qui est caractérisé en ce que l'alcoolate est un tertibutylate ou un tertioamylate et en ce qu'il ne comporte pas de chlore dans sa structure. Le système de l'invention peut être utilisé plus particulièrement pour la polymérisation de l'éthylène ou du méthacrylate de méthyle et leur copolymérisation.



(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
11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/02446 A1(51) Classification internationale des brevets⁷: C08F 10/02,
20/06, 4/54(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01863

(22) Date de dépôt international: 30 juin 2000 (30.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/08648 5 juillet 1999 (05.07.1999) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-
DIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I. 26, rue Chef de Baie,
F-17041 La Rochelle Cedex (FR).(71) Déposant (pour FR seulement): UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
[FR/FR]; Cité Scientifique - Bâtiment A3 -, Avenue
Mendeleiev -, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CARPEN-
TIER, Jean-François [FR/FR]; 56, rue Jean Monnet,
F-59780 Baisieux (FR). CHENAL, Thomas [FR/FR];
24, allée des 5 Bonniers, F-59650 Villeneuve-d'Ascq
(FR). GROMADA, Jérôme [FR/FR]; 14, rue Solférino,
F-59800 Lille (FR). MORTREUX, André [FR/FR]; 17,
rue Gambetta, F-59510 Hem (FR).(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25,
quai Paul Doumer, F-92400 Courbevoie (FR).(81) États désignés (national): BR, CA, JP, KR, MX, NO, RU,
US, ZA.(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: CATALYTIC SYSTEM BASED ON RARE EARTH AND MAGNESIUM. NOVEL NEODYMIUM ALCOHOLATE,
USE FOR POLYMERISING UNSATURATED COMPOUNDS(54) Titre: SYSTEME CATALYTIQUE A BASE DE TERRE RARE ET DE MAGNESIUM, NOUVEL ALCOOLATE DE NEO-
DYME, UTILISATION POUR LA POLYMERISATION DE COMPOSES INSATURES(57) Abstract: The invention concerns a catalytic system based on rare earth and magnesium and its use for polymerising unsatu-
rated compounds. The inventive catalytic system is characterised in that it comprises a compound consisting of the reaction product
between: a rare earth alcoholate; an organo-magnesium. The alcoholate can be prepared in particular by reacting a rare earth halide
with an alkaline or alkaline-earth alcoholate. The invention also concerns a neodymium alcoholate characterised in that the alco-
holate is a tert-butylate or a tert-amylate and it does not contain chlorine in its structure. The inventive system can be used more
particularly for polymerising methyl ethylene or methacrylate and for copolymerising them.(57) Abrégé: L'invention concerne un système catalytique à base de terre rare et de magnésium et son utilisation pour la polymé-
risation de composés insaturés. Le système catalytique de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend un composé constitué par le
produit de la réaction entre: un alcoolate de terre rare; un organo-magnésien. L'alcoolate peut être préparé notamment par réaction
d'un halogénure de terre rare avec un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux. L'invention concerne aussi un alcoolate de néodyme
qui est caractérisé en ce que l'alcoolate est un tertio-butylate ou un tertio-amylate et en ce qu'il ne comporte pas de chlore dans sa
structure. Le système de l'invention peut être utilisé plus particulièrement pour la polymérisation de l'éthylène ou du méthacrylate
de méthyle et leur copolymérisation.

WO 01/02446 A1

**SYSTEME CATALYTIQUE A BASE DE TERRE RARE ET DE MAGNESIUM, NOUVEL
ALCOOLATE DE NEODYME, UTILISATION POUR LA POLYMERISATION DE
COMPOSES INSATURES**

5 La présente invention concerne un système catalytique à base de terre rare et de magnésium, un nouvel alcoolate de néodyme et leur utilisation pour la polymérisation de composés insaturés.

 La polymérisation de composés à insaturation(s) vinylique(s) (oléfines, diènes, (méth)acrylates) comme l'éthylène ou le méthacrylate de méthyle ou encore la
10 copolymérisation de ce dernier avec les oléfines constituent actuellement un enjeu industriel important. On a besoin de ce fait de catalyseurs ou d'amorceurs pour ces réactions de polymérisation qui soient toujours plus compétitifs en coût et en efficacité. Notamment on cherche une efficacité améliorée en terme de tacticité et d'homodispersité.

15 On connaît ainsi des amorceurs du type métallocènes qui sont efficaces mais qui présentent l'inconvénient d'être difficiles à préparer et d'être coûteux.

 L'objet de l'invention est donc la mise au point d'un système catalytique performant et simple de préparation.

 Dans ce but, le système catalytique selon l'invention est caractérisé en ce qu'il
20 comprend un composé constitué par le produit de la réaction entre :

- un alcoolate de terre rare;
- un organo-magnésien.

 Le système de l'invention est efficace et il permet, selon des modes de réalisation préférentiels, d'obtenir des polymères unimodaux, le cas échéant homodisperses et à
25 taux de syndiotacticité élevé.

 L'invention concerne aussi un alcoolate de néodyme qui est caractérisé en ce que l'alcoolate est un tertibutylate ou un tertioamylate et en ce qu'il ne comporte pas de liaison covalente néodyme-chlore.

 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore
30 plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

 Pour l'ensemble de la description, on entend par terre rare (TR) les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

35 Comme indiqué plus haut, le système catalytique de l'invention comprend un composé constitué par le produit de la réaction de deux réactifs qui vont être décrits plus précisément ci-dessous.

Le premier réactif est un alcoolate de terre rare. Par alcoolate, on entend les produits répondant à la formule (1) générale $(TR)_x(OR^1)_y(X)_z(S)_t$ dans laquelle R^1 désigne un groupement organique, X un halogène et S un solvant coordinant et où $x \geq 1$, $y \geq 1$, $z \geq 0$ et $t \geq 0$. Le terme alcoolate s'applique aussi, dans le cadre de la présente invention, aux alcoolates de formule (1) comprenant plusieurs radicaux R^1 différents. La terre rare de l'alcoolate peut être plus particulièrement l'yttrium, le lanthane, le cérium, le néodyme ou le samarium. Le néodyme est préféré.

L'alcoolate est plus particulièrement un alcoolate d'un alcool ou d'un polyol dérivé d'un hydrocarbure aliphatique ou cyclique et notamment d'un hydrocarbure aliphatique, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{10} , plus particulièrement en C_4 - C_8 . On peut mentionner tout particulièrement les alcoolates ou polyalcoolates tertiaires, par exemple le tertiobutylate ou le tertioamylate.

L'alcoolate peut aussi être un phénate, c'est à dire un dérivé d'un composé de type phénolique ou polyphénolique.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'alcoolate est préparé par des procédés spécifiques qui vont être décrits plus précisément ci-dessous.

Un premier procédé met en œuvre une réaction d'un halogénure de terre rare avec un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux. L'halogénure peut être plus particulièrement un chlorure et l'alcalin peut être notamment le sodium et le potassium.

La réaction se fait en milieu solvant anhydre et à l'abri de l'air. Le milieu solvant est constitué par le tétrahydrofuranne (THF) ou comprend du tétrahydrofuranne en mélange avec un autre solvant. Comme autre solvant, on peut mentionner les hydrocarbures liquides de 3 à 12 atomes de carbone comme l'heptane, le cyclohexane, les hydrocarbures cycliques ou aromatiques comme le benzène, le toluène ou encore les xylènes. On peut mentionner aussi les éthers.

La réaction a lieu généralement à une température qui peut être comprise entre l'ambiante (20°C) et 100°C sur une durée qui peut varier entre 12 heures environ et 96 heures environ. Dans le cas de la préparation d'un phénate, le mélange réactionnel est porté à reflux sur une durée du même ordre de grandeur.

A l'issue de la réaction, on laisse décanter le milieu réactionnel, on évapore le surnageant et on obtient ainsi un produit solide, sous forme d'une poudre, qui constitue l'alcoolate de terre rare.

Un second procédé spécifique consiste à faire réagir avec un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux un adduit d'un halogénure de terre rare et de THF ($TRX_{3,x}THF$). Ce qui a été dit plus haut quant à la nature de l'alcoolate et de l'halogénure s'applique aussi ici. L'adduit peut être obtenu par chauffage d'un halogénure de terre rare dans le THF, par exemple à 50°C , puis évaporation du solvant. Cette évaporation peut se faire sous vide à 20°C . La réaction avec l'alcoolate a lieu aussi en milieu solvant anhydre et à l'abri de l'air

et dans les mêmes conditions que celles décrites pour le procédé précédent. Les solvants sont du même type que ceux donnés précédemment et on peut citer tout particulièrement le toluène.

Un autre procédé spécifique peut être mentionné. Ce procédé consiste à faire réagir un alcool avec un amidure de terre rare. L'alcool peut être un alcool, un polyol ou un composé de type phénolique ou polyphénolique tels que définis plus haut. L'amidure est un composé de formule $TR(N(SiR^2)_2)_3$, R^2 désignant un radical alkyl, par exemple méthyle. La réaction se fait aussi en milieu solvant anhydre et à l'abri de l'air. Le milieu solvant est constitué par le tétrahydrofuranne (THF) ou comprend du tétrahydrofuranne en mélange avec un autre solvant. Comme autre solvant, on peut mentionner les hydrocarbures liquides de 3 à 12 atomes de carbone comme l'heptane, le cyclohexane, les hydrocarbures cycliques ou aromatiques comme le benzène, le toluène ou encore les xylènes. On peut mentionner aussi les éthers. La température de réaction peut être comprise entre $-20^{\circ}C$ et $100^{\circ}C$, mais généralement on travaille à température ambiante. La durée de la réaction peut varier entre 15 minutes et 96 heures, elle peut être par exemple de 24 heures.

Enfin, un dernier procédé spécifique peut être décrit. Il consiste à faire réagir un alcool comme défini plus haut avec un adduit d'un amidure de terre rare tel que défini plus haut et de THF. La préparation de l'adduit peut se faire de la même manière que celle donnée pour l'adduit décrit précédemment. La suite du procédé est aussi du même type que ce qui a été décrit précédemment pour l'amidure.

La présente invention concerne aussi, à titre de produit nouveau, un alcoolate de néodyme. Cet alcoolate de néodyme présente comme caractéristique spécifique le fait qu'il ne comporte pas de chlore dans sa structure. On notera que les alcoolates de terres rares connus, de par leur mode de préparation, présentent soit du chlore qui appartient à leur structure atomique même, soit un solvant ligandé, soit encore les deux à la fois. En outre, pour ce produit, l'alcoolate est un tertibutylate ou un tertioamylate. L'alcoolate de néodyme de l'invention peut répondre à la formule $Nd_3(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_3(\mu-O^tBu)_4(THF)_2.nTHF$ ou $Nd_3(\mu_3-O^tAm)_2(\mu_2-O^tAm)_3(\mu-O^tAm)_4(THF)_2.nTHF$, n pouvant être égal à 0 ou 1.

L'absence de chlore peut être mis en évidence par analyse RX.

L'alcoolate de néodyme de l'invention peut être préparé en mettant en œuvre les procédés spécifiques qui ont été décrits ci-dessus en utilisant notamment le tertibutylate ou un tertioamylate ou encore le tertibutanol ou l'alcool tertibutylique.

Le deuxième réactif entrant dans la réaction dont le produit constitue le composé du système catalytique de l'invention est un organo-magnésien.

Par organo-magnésien, on entend un produit qui est soit un dialkyl-magnésien soit un réactif de Grignard.

Dans le cas d'un dialkyl-magnésien, c'est à dire les composés de formule (2) R-Mg-R' où R et R' désignent des radicaux alkyles, R et R' peuvent être notamment des radicaux en C₁-C₈, linéaires ou ramifiés, identiques ou différents. R et R' peuvent être plus particulièrement le n-hexyle. On peut aussi mentionner plus particulièrement le produit de formule (2) dans laquelle R et R' sont respectivement le butyle et l'éthyle. Les radicaux alkyles R et/ou R' peuvent aussi porter un hétéroatome tel que Si. On peut citer notamment le radical -CH₂-Si(CH₃)₃.

L'organo-magnésien peut être aussi un réactif de Grignard, c'est à dire un composé de formule (3) R-Mg-X dans laquelle X désigne un halogène; l'halogène peut être le brome, le chlore ou l'iode mais on utilise plus particulièrement ceux pour lesquels l'halogène est le brome. La nature de R peut être quelconque. R peut être notamment un radical aliphatique saturé ou non alicyclique ou aromatique. R peut être plus particulièrement un radical alkyle, comme le radical éthyle, ou encore un radical phényle.

L'alcoolate de terre rare et le composé du magnésium peuvent être mis en réaction dans des proportions respectives variables. Cette proportion peut être exprimée par le rapport TR/Mg. Ce rapport (rapport molaire) est compris généralement entre 0,5 et 5. Il peut être plus particulièrement égal à 1. On ne sortirait pas toutefois du cadre de la présente invention en utilisant un rapport en dehors de la fourchette précitée. Ce rapport peut varier notamment en fonction des composés insaturés que l'on cherche à polymériser. On notera que l'utilisation d'un organo-magnésien de formule (2) ci-dessus dans laquelle R et R' sont respectivement le butyle et l'éthyle permet de travailler avec des rapports TR/Mg qui peuvent varier dans une fourchette assez large.

Le produit de la réaction des deux réactifs qui viennent d'être décrits constitue donc le composé du système catalytique de l'invention. Par "constitué par le produit de la réaction des deux réactifs" on entend qu'il n'y a pas d'autres composés ou éléments qui participent, à titre de réactif, à cette réaction.

Le système catalytique de l'invention se présente habituellement sous la forme d'une solution qui est obtenue généralement par mélange puis réaction d'une première solution du premier réactif avec une seconde solution du second réactif puis agitation. Ces solutions sont dans des solvants du même type que ceux qui ont été mentionnés plus haut. Le mélange obtenu à partir des deux solutions précitées peut être maintenu et agité, avant son utilisation, à une température qui peut être comprise entre -80°C et 110°C pendant une durée de quelques minutes à quelques heures, par exemple pendant une heure.

Le système de l'invention peut être utilisé pour la polymérisation ou la copolymérisation de composés insaturés du type de ceux décrits en introduction de la présente description (oléfines, diènes, (méth)acrylates).

Comme composé de ce type, on peut mentionner plus particulièrement l'éthylène, le butadiène. De préférence on utilise le système de l'invention pour la polymérisation de l'éthylène. On peut citer aussi la polymérisation des monomères polaires du type (méth)acrylate, lactone ou lactide, de préférence le méthacrylate de méthyle. On notera
5 que le système de l'invention convient à la copolymérisation séquencée bloc de l'éthylène avec un monomère polaire, notamment le méthacrylate de méthyle.

La polymérisation se fait dans les conditions connues. La température de polymérisation peut se situer entre -80°C et 110°C. On travaille de préférence à la pression atmosphérique mais il est aussi possible de travailler sous pression. La réaction
10 se fait habituellement en présence d'un solvant qui peut être choisi notamment parmi les hydrocarbures aliphatiques ou leurs mélanges comme le butane, l'hexane, le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques comme le toluène.

Dans le cas de la polymérisation de l'éthylène, il est possible de travailler en présence d'hydrogène comme agent de transfert ce qui permet, en particulier, de
15 contrôler la longueur des chaînes des polymères formés.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Exemple 1

20 Cet exemple concerne la préparation de tertiobutylates de différentes terres rares. On donne ci-dessous le mode opératoire dans le cas du néodyme.

Dans une boîte à gants, sont pesés et placés dans deux tubes de Schlenk de 100mL, d'une part le tertiobutylate de sodium (30mmol) et d'autre part le chlorure de néodyme (III) anhydre (10mmol). Ceux-ci sont ensuite mis sous argon et on leur ajoute
25 respectivement 40mL de THF (distillé sur K et dégazé suivant la technique du point de congélation). Sont ainsi obtenues une solution de tertiobutylate de sodium et une suspension de chlorure de néodyme. La suspension de NdCl₃ est transférée dans un tube de Schlenk d'une contenance minimale de 300mL puis on y ajoute la solution de tBuONa. Les deux petits tubes de Schlenk sont rincés par 20mL de THF qui seront
30 additionnés aux 80mL précédents. Le mélange est maintenu pendant 72 heures à température ambiante sous forte agitation puis on laisse décanter le NaCl résiduel pendant une nuit avant de filtrer la solution ce qui permet d'obtenir une solution bleu limpide. On évapore alors le solvant de cette solution sous vide (10⁻²mmHg) à température ambiante pendant 5 à 6 heures. Une poudre bleu clair granuleuse, très
35 soluble dans le toluène, est obtenue avec un rendement compris entre 80 et 90%.

Le produit poudreux obtenu peut être recristallisé dans un solvant tel que le toluène ou un mélange toluène/pentane (1/1) à -5°C. L'analyse par diffraction des RX corrélatée par analyse RMN du proton établit que le composé a une formule du type

$\text{Nd}_3(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{THF})_2\cdot\text{THF}$ Le composé ne comporte donc pas de chlore. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique dans le groupe Pbcn avec les paramètres de maille $a=17,0538(10)\text{\AA}$, $b=20,0343(12)\text{\AA}$, $c=17,7400(11)\text{\AA}$.

Le produit poudreux bleu clair et le produit cristallisé présentent les mêmes propriétés catalytiques.

On procède de la même manière pour les tertibutylates de cérium, d'yttrium, de lanthane et de samarium.

Les exemples qui suivent illustrent l'utilisation du système de l'invention dans la polymérisation de différents composés. On donne ci-dessous la signification des différentes abréviations utilisées dans ces exemples.

$n(\text{TR})$: nombre de millimoles de terre rare utilisées

T_{mel} : température à laquelle a été conduite la réaction entre l'alcoolate et l'organo-magnésien

T_{polym} : température à laquelle a été conduite la polymérisation

t_{polym} : durée de la polymérisation

T_{m} : température de fusion du polymère (déterminée par ATD)

R_{dt} : rendement de la polymérisation

$\%_{\text{rr}}$: pourcentage de syndiotacticité (déterminé par RMN du ^1H)

$\%_{\text{mr}}$: pourcentage d'atacticité (déterminé par RMN du ^1H)

$\%_{\text{mm}}$: pourcentage d'isotacticité (déterminé par RMN du ^1H)

IP : indice de polymolécularité (déterminé par GPC)

M_{n} : masse molaire en nombre (déterminée par GPC)

$\text{Crist}(\%)$: pourcentage de cristallinité (déterminé par ATD).

Exemples 2 à 10

Ces exemples illustrent l'utilisation du système de l'invention dans la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MAM).

Dans une boîte à gants, on place dans un tube de Schlenk le tertibutylate de terre rare obtenu dans l'exemple 1 (1mmol) et dans un second tube le composé du magnésium en solution à 20% dans l'heptane. Ceux-ci étant sous argon, on leur ajoute respectivement 10mL de toluène (distillé sur Na et dégazé) et on place les solutions ainsi obtenues à la température d'alkylation souhaitée. On ajoute alors la solution de tertibutylate de terre rare à celle du composé de magnésium. Le mélange ainsi obtenu est maintenu pendant une heure à la température souhaitée puis injecté dans un autre tube de Schlenk où se trouvent 80mL de toluène à la température de polymérisation. De suite, on injecte le MAM (50mmol) et on laisse sous agitation pendant une heure. On arrête la réaction par ajout d'une petite quantité d'éthanol (1 à 2mL) et on précipite le

polymère dans une solution d'éthanol acidifiée. Le polymère obtenu est filtré et lavé de nouveau à l'éthanol acidifié, filtré et séché pendant 24 heures à l'étuve à 60°C.

On donne dans le tableau 1 ci-dessous la nature des composés du système catalytique utilisés et les conditions de polymérisation.

5

Tableau 1

Exemple	Terre rare (TR)	Composé du Magnésium	TR/ Mg	n(TR) (mmol)	T _{mel} (°C)	T polym (°C)	t polym (min)
2	Nd	PhMgBr	5,0	0,25	-20	-20	60
3	Nd	EtMgBr	5,0	0,25	-20	-20	60
4	Ce	Mg(n-Hex) ₂	5,0	0,25	-20	-20	60
5	Y	Mg(n-Hex) ₂	2,0	0,25	-20	-20	60
6	Nd	Mg(n-Hex) ₂	3,3	1,0	20	0	60
7	Nd	Mg(n-Hex) ₂	5,0	1,0	20	0	60
8	Nd	Mg(n-Hex) ₂	1,0	0,25	0	0	60
9	Nd	Mg(n-Hex) ₂	3,3	1,0	0	0	60
10	Sm	Mg(n-Hex) ₂	3,0	0,25	0	0	60

On donne dans le tableau 2 ci-dessous les résultats de la polymérisation et les propriétés des polymères obtenus.

10

Tableau 2

Exemple	Rdt(%)	Tacticité			IP	Mn
	PMMA	%rr	%mr	%mm		
2	60	82	14	4	9,0	38000
3	92	80	17	3	3,0	124000
4	100	19	26	55	-	-
5	100	82	13	5	7,0	43000
6	100	77	16	7	3,1	150000
7	100	72	22	6	1,11	60000
8	100	78	15	6	3,5	57000
9	100	76	18	6	1,04	23500
10	96	80	15	5	*	*

5 *polymère non soluble

Exemples 11 à 18

10

Ces exemples concernent l'utilisation du système de l'invention dans la polymérisation de l'éthylène.

On procède en utilisant la même méthode que celle décrite pour les exemples 2 à 10 mais en injectant le mélange de tertiobutylate de terre rare et du composé de

15 magnésium dans 80ml de toluène sous 1 bar d'éthylène placé à la température de réaction souhaitée. La consommation d'éthylène est suivie par un débitmètre instantané

et un totaliseur. Le polymère est précipité dans une solution de méthanol acidifiée (5% HCl). Il est ensuite filtré sur fritté et séché à l'étuve à 60°C pendant 24 heures.

On donne dans le tableau 3 ci-dessous la nature des composés du système catalytique utilisé et les conditions de polymérisation. Dans tous les cas, la température d'alkylation est de 0°C.

Tableau 3

Exemple	Terre rare (TR)	Composé du Magnésium	TR/ Mg	n(TR) (mmol)	T polym (°C)	t polym (min)
11	Nd	Mg(n-Hex) ₂	1,0	1,0	0	90
12	Nd	Mg(n-Hex) ₂	1,25	1,0	0	60
13	Sm	Mg(n-Hex) ₂	1,0	1,0	0	60
14	Nd	Mg(n-Hex) ₂	1,0	1,0	40	60
15	Nd	MgBuEt	1,0	1,0	0	60
16	Nd	MgBuEt	2,0	1,0	0	60
17	La	Mg(n-Hex) ₂	1,0	1,0	0	60
18	Nd	Mg(CH ₂ SiMe ₃) ₂	1,0	0,5	0	60

On donne dans le tableau 4 ci-dessous les résultats de la polymérisation et les propriétés des polymères obtenus.

Tableau 4

Exemple	PE (g)	Tm (°C) Pic (début)	Crist (%)
11	8,50	143 (133)	79
12	3,22	140 (129)	88
13	1,59	141(123)	66
14	2,75	131(121)	68
15	1,19	143(125)	65
16	1,13	139(119)	79
17	0,43	50, 60, 90, 124*	
18	0,90	150(131)	63

* plusieurs pics

5 Les polyéthylènes préparés dans les exemples en présence de Nd à basse température (0°C) présentent avantageusement une température de fusion plus élevée que celles des polymères obtenus habituellement. Les analyses physico-chimiques (RMN, GPC et solubilité) montrent que les polymères obtenus dans ces conditions sont
10 des polymères hautement linéaires et de masses moléculaires élevées. Par exemple, l'analyse GPC de l'échantillon de l'exemple 11 révèle un Mn de 390000 et un IP de 2,1.

Exemple 19

15 Cet exemple illustre la copolymérisation bibloc de l'éthylène et du méthacrylate de méthyle.

On utilise le tertiobutylate de néodyme et le di(n-hexyl)magnésium dans un rapport Nd/Mg de 1. On procède de la manière décrite pour les exemples 2 à 10 avec toutefois les modifications suivantes. Le mélange des solutions qui a été maintenu 1 heure à la température de 0°C est injecté dans un autre tube de Schlenk où se trouvent 80mL de
20 toluène saturé en éthylène (1 bar) à la température de polymérisation (0°C). La polymérisation de l'éthylène est menée pendant 12 minutes. On arrête alors l'arrivée

d'éthylène, on purge le milieu par de l'argon et on injecte le MAM (50mmol). On laisse sous agitation pendant une heure à 0°C. La réaction est arrêtée par ajout d'une petite quantité d'éthanol (1 à 2mL) et on précipite le polymère dans l'heptane. Le copolymère obtenu est ensuite filtré sur fritté et séché à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. 6,0g de ce dernier subissent une extraction à l'acétone (à son point d'ébullition) pendant 48 heures dans un appareil de Kumagawa. On sépare ainsi l'homoPMMA de l'homoPE et du copolymère. Seulement 1,0 gramme était dissout dans l'acétone ce qui revient à dire qu'il n'y a que 17% d'homoPMMA dans le polymère obtenu.

On donne dans le tableau 5 ci-dessous les résultats obtenus.

Tableau 5

Exemple	m(MAM) (g)	m(C2H4) cons. (g)	m _{tot} polym (g)
19	5,0	3,75	6,3

Exemples 20 à 22

Ces exemples illustrent la polymérisation de l'éthylène en présence d'hydrogène comme agent de transfert. On procède en utilisant la même méthode que celle décrite pour les exemples 11 à 18 mais en injectant un mélange d'éthylène/hydrogène (1,0 atm) à différente concentration en hydrogène.

On donne dans le tableau 6 ci-dessous la nature de la terre rare du système catalytique utilisé et les conditions de polymérisation. Dans tous les cas l'organo-magnésien utilisé est Mg(n-Hex)₂ et la température à laquelle a été conduite la réaction entre l'alcoolate et l'organo-magnésien est de 0°C.

Tableau 6

Exemple	Terre rare (TR)	% vol H ₂ dans C ₂ H ₄	TR/ Mg	T polym (°C)	t polym (min)
20	Nd	10	1,0	0	30
21	Nd	2	1,0	0	30
22	Sm	2	1,0	0	60

On donne dans le tableau 7 ci-dessous des résultats de la polymérisation et les propriétés des polymères obtenus.

5

Tableau 7

Exemple	PE (g)	Tm (°C) Pic (début)	Mn	IP
20	4,40	138 (127)	27000	10,25
21	4,80	139 (128)	312000	2,38
22	2,58	139 (130)	*	*

10

*polymère non soluble

Exemple 23

Cet exemple concerne la préparation du tris(phénate) de néodyme Nd(O(2,6-^tBu-4-Me-C₆H₂)₃) et son utilisation dans la polymérisation de l'éthylène.

15

Le tris(phénate) de néodyme est préparé comme dans l'exemple 1 en utilisant du phénate de sodium en place du tertibutylate de sodium. L'autre différence est que le mélange réactionnel est maintenu pendant 72 heures à reflux du THF. On obtient une poudre fine violacée avec un rendement de 80-90%.

20

Pour la polymérisation, on procède comme dans l'exemple 2. La température de mélange du tris(phénate) de néodyme et du composé de magnésium est de 20 °C. La température de polymérisation est aussi de 20 °C et le temps de réaction est d'une heure.

Lors de cette réaction, 750 mg d'éthylène sont consommés et après précipitation et filtration 450 mg de polyéthylène sont obtenus.

25

REVENDEICATIONS

- 1- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend un composé constitué par le
5 produit de la réaction entre :
- un alcoolate de terre rare;
- un organo-magnésien.
et dans lequel l'alcoolate de terre rare a été obtenu par réaction d'un halogénure de
terre rare ou d'un amidure de terre rare avec un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux
10 dans un solvant anhydre constitué par ou comprenant du tétrahydrofuranne.
- 2- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend un composé constitué par le
produit de la réaction entre :
- un alcoolate de terre rare;
15 - un organo-magnésien.
et dans lequel l'alcoolate de terre rare a été obtenu par réaction dans un solvant
anhydre d'un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux avec un adduit d'halogénure de
terre rare et de tétrahydrofuranne ou avec un adduit d'un amidure de terre rare et de
tétrahydrofuranne.
20
- 3- Système catalytique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la terre rare
est l'yttrium, le lanthane, le cérium, le néodyme ou le samarium.
- 4- Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
25 que l'alcoolate provient d'un composé de type phénlique ou polyphénolique ou encore
d'un alcool ou d'un polyol dérivé d'un hydrocarbure aliphatique, linéaire ou ramifié, en
C₁-C₁₀, plus particulièrement en C₄-C₈.
- 5- Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
30 que l'alcoolate provient d'un alcool ou d'un polyol tertiaire.
- 6- Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
que l'organo-magnésien est un dialkyl-magnésien de formule R-Mg-R' où R et R'
désignent des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, identiques ou différents, plus
35 particulièrement des radicaux en C₁-C₈.
- 7- Système catalytique selon la revendication 6, caractérisé en ce que R et R' sont le n-
hexyle ou en ce que R et R' sont respectivement le butyle et l'éthyle.

- 8- Système catalytique selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'au moins un des radicaux R ou R' porte un hétéroatome, qui peut être plus particulièrement le silicium.
- 5 9- Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'organo-magnésien est un réactif de Grignard.
- 10- Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alcoolate et l'organo-magnésien sont mis en réaction avec des quantités
10 respectives telles que le rapport molaire terre rare/Mg soit compris entre 0,5 et 5.
- 11- Système catalytique selon l'une des revendications 1 et 3 à 10, caractérisé en ce que l'alcoolate de terre rare a été obtenu par réaction d'un chlorure de terre rare avec un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux.
- 15 12- Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alcoolate alcalin est un alcoolate de sodium ou de potassium.
- 14- Alcoolate de néodyme, caractérisé en ce que l'alcoolate est un tertibutylate ou un tertioamylate, en ce qu'il ne comporte pas de chlore dans sa structure et dans lequel l'alcoolate a été obtenu soit par réaction d'un halogénure de néodyme ou d'un amidure de néodyme avec un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux dans un solvant anhydre constitué par ou comprenant du tétrahydrofuranne; soit par réaction dans un solvant anhydre d'un alcoolate d'alcalin ou d'alcalino-terreux avec un adduit d'halogénure de
20 néodyme et de tétrahydrofuranne ou avec un adduit d'un amidure de néodyme et de tétrahydrofuranne.
- 25 15 Procédé de polymérisation ou de copolymérisation d'un composé insaturé, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique selon l'une des revendications 1 à 14.
- 30 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le composé insaturé est l'éthylène, le butadiène ou le méthacrylate de méthyle.
- 35 17- Procédé de polymérisation de l'éthylène, du propylène ou d'un monomère de type acrylate ou de copolymérisation de l'éthylène et du méthacrylate de méthyle, caractérisé en ce qu'on utilise un système catalytique qui comprend un composé constitué par le produit de la réaction entre un alcoolate de terre rare et un organo-magnésien.