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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
27 novembre 2008 (27.11.2008)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/142295 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 2/30 (2006.01) *C07C 11/08* (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/000526

(22) Date de dépôt international : 14 avril 2008 (14.04.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0703505 14 mai 2007 (14.05.2007) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **IFP** [FR/FR]; 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **CAZAUX, Jean-Benoît** [FR/FR]; 114, rue de Seze, F-69006 Lyon (FR). **MAGNA, Lionel** [FR/FR]; 13, rue Saint Jérôme, F-69007 Lyon (FR). **SAUSSINE, Lucien** [FR/FR]; 2 place des Frères Tissandie, F-78290 Croissy sur Seine (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

— *avec tous renseignements concernant une requête en restauration du droit de priorité présentée en ce qui concerne une ou plusieurs revendications de priorité*

(54) Title: METHOD FOR OLIGOMERISING OLEFINS USING A CATALYTIC COMPOSITION COMPRISING AN ORGANOMETAL COMPLEX CONTAINING A PHENOXY LIGAND FUNCTIONALISED BY A HETEROATOM

(54) Titre : PROCÉDÉ D'OLIGOMÉRISATION DES OLÉFINES UTILISANT UNE COMPOSITION CATALYTIQUE COMPRENANT UN COMPLEXE ORGANOMÉTALLIQUE CONTENANT UN LIGAND PHENOXY FONCTIONNALISÉ PAR UN HÉTÉRO-ATOME

(57) Abstract: The invention relates to a method for oligomerising olefins into compounds or a mixture of compounds of the general formula CpH2p with $4 \leq p \leq 80$, that uses a catalytic composition containing at least one organometal compound of an element of the Group IV selected from titanium, zirconium and hafnium, said organometal compound containing at least one ligand of the aryloxy (or phenoxy type) functionalised by a heteroatom selected from nitrogen, oxygen, phosphorus or sulphur or by an aromatic group.

(57) Abrégé : L'invention décrit un procédé d'oligomérisation des oléfines en composés ou en un mélange de composés de formule générale CpH2p avec $4 \leq p \leq 80$ mettant en oeuvre un composition catalytique comprenant au moins un complexe organométallique d'un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium, ledit complexe organométallique contenant au moins un ligand de type aryloxy (ou phenoxy) fonctionnalisé par un hétéro-atome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par un groupement aromatique.

WO 2008/142295 A1

PROCÉDÉ D'OLIGOMÉRISATION DES OLÉFINES UTILISANT UNE COMPOSITION CATALYTIQUE COMPRENANT UN COMPLEXE ORGANOMÉTALLIQUE CONTENANT UN LIGAND PHENOXY FONCTIONNALISÉ PAR UN HÉTÉRO-ATOME

La présente invention concerne l'oligomérisation des oléfines, en particulier de l'éthylène. L'oligomérisation est définie comme la transformation d'une unité monomère en un composé ou mélange de composés de formule générale C_pH_{2p} telle que $4 \leq p \leq 80$.

Un objet de l'invention est de fournir un procédé d'oligomérisation des oléfines, de préférence de l'éthylène, du propylène et du butène et de manière préféré de l'éthylène, utilisant une composition catalytique particulière.

Il est bien connu que les monooléfines-α telles que l'éthylène, le propylène ou le butène-1 peuvent être oligomérisées avec des systèmes catalytiques à base de métaux de transition tels que le nickel, le chrome, le titane, le zirconium ou d'autres métaux, en présence d'un co-catalyseur tel qu'un composé d'hydrocarbylaluminium, un halogénure d'hydrocarbylaluminium ou un aluminoxane.

Il a été décrit plusieurs types de ligands pour stabiliser l'espèce catalytique et orienter la sélectivité de la réaction d'oligomérisation.

Le brevet US 3.660.519 revendique une composition catalytique pour oligomériser l'éthylène qui limite la proportion d'oligomères supérieurs à C22. Cette composition catalytique comporte: (a) un composé du titane de formule $[Ti(OR)_n(Cl)_{4-n}]$ (avec n = 1 à 4 et R étant un groupe alkyle); (b) un composé organique donneur d'électrons contenant au moins un oxygène ou un azote ou un phosphore, (c) un composé chloro alkylaluminium et (d) un autre composé organique contenant du soufre. Les additifs organiques proposés dans cette composition permettent de contrôler la distribution des oligomères produits en limitant ceux supérieurs à C22.

Le brevet japonais JP 58146518 revendique une composition catalytique permettant de dimériser l'éthylène en butène-1, comprenant un complexe alcoxy ou alcoxy phénoxy du titane en présence de triéthylaluminium et d'une phosphine (Ph_3P).

Le brevet US 3. 584. 071 revendique une composition catalytique, pour l'oligomérisation de l'éthylène, comprenant le diphényléther associé au tétrachlorure de titane et au sesquichlorure d'éthylaluminium pour augmenter la proportion d'oligomères de C10 à C18.

Dans le brevet EP 0.722. 922 B1, la société IPCL revendique une composition catalytique comprenant un composé tetra phénoxy titane $Ti(OAr)_4$, dans lequel OAr

est un groupe phénoxy substitué en ortho ou en para ou les deux par des chaînes alkyles, l'activateur étant un alkylaluminium et en particulier le sesquichlorure d'éthylaluminium, pour oligomériser l'éthylène en un mélange d'alpha oléfines de C4 à C36. L'addition d'un composé organique contenant un hétéroatome à base de soufre, d'oxygène ou de phosphore permet d'améliorer le contrôle de la distribution des oléfines.

D'autres composés du titane ou du zirconium comprenant deux entités- phénoxy liées entre elles ou un ligand phénoxy et un ligand cyclopentadiényle reliés entre eux ou pas, ou bien un ligand chélatant de type phénoxy imine ou phénoxy amido sont connus pour catalyser la polymérisation de l'éthylène en présence de divers activateurs dont le méthylaluminoxane, la polymérisation de l'éthylène mettant en oeuvre de manière connue de l'homme du métier un nombre de motifs supérieur à 100 et permettant l'obtention de polymères solides.

Le principal inconvénient des systèmes catalytiques à base de titane ou de zirconium faisant intervenir les ligands phénoxy et conduisant à la formation d'oligomères de l'éthylène est la formation de polymères en plus des oligomères ce qui peut aussi être la cause d'une désactivation rapide du catalyseur. Le contrôle de la distribution de ces oligomères est un paramètre très important pour le devenir industriel de ce type de systèmes catalytiques. Ce contrôle de distribution est dans la majeure partie des systèmes associé à l'utilisation d'additifs (organiques ou autres) ce qui très souvent complexifie la composition catalytique.

Un objectif de l'invention est de fournir un procédé d'oligomérisation des oléfines mettant en oeuvre une composition catalytique simplifiée ne contenant pas d'additifs externes, organiques ou autres et donc un procédé simple facile à mettre en oeuvre.

Un autre objectif de l'invention est, dans une réalisation préférée, de fournir un procédé d'oligomérisation des oléfines mettant en oeuvre une composition catalytique permettant d'obtenir une sélectivité en butène très élevée.

Un autre objectif de l'invention est, dans une réalisation préférée, de fournir un procédé d'oligomérisation des oléfines mettant en oeuvre une composition catalytique permettant un contrôle de la distribution des oligomères obtenus. Le procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'invention permet l'obtention une distribution plus courte en oligomère, de manière très préférée, de C2 à C14. Un

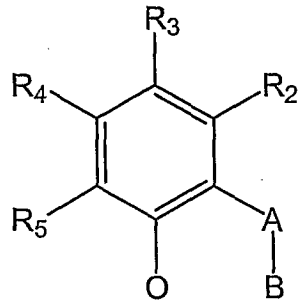
intérêt de l'invention est donc de fournir un procédé d'oligomérisation des oléfines sélectif sur une gamme d'oligomères.

Il a maintenant été trouvé, qu'un procédé d'oligomérisation des oléfines en composés ou en un mélange de composés de formule générale CpH2p avec $4 \leq p \leq 80$ mettant en oeuvre un composition catalytique comprenant au moins un complexe organométallique d'un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium, ledit complexe organométallique contenant au moins un ligand de type aryloxy (ou phenoxy) fonctionnalisé par un hétéro-atome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par un groupement aromatique, ledit complexe organométallique ayant pour formule générale:

$$[M(OAr)_nY_{(4-n)}]$$

dans laquelle :

- M est un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium,
- Y est un atome de chlore, de brome, un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxy R'O-, les amido R'2N-, les carboxylates R'COO-, où R' est un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- n peut prendre les valeurs entières de 1 à 4,
- Le ligand -OAr est un composé organique choisi dans la famille des ligands aryloxy (ou phénoxy) dont la structure générale est proposée ci-après :



dans laquelle :

les groupements R2, R3, R4 et R5, identiques ou différents, sont constitués par un atome d'hydrogène, un halogène ou un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

- le groupement fonctionnel B se caractérise par la présence d'un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par la présence d'un groupement aromatique, ledit groupement fonctionnel B pouvant être directement lié à l'aryloxy ou lié à un autre groupement directement lié à l'aryloxy et représenté par le groupement A, appelé groupement espaceur, ledit groupement espaceur A étant une chaîne hydrocarbonée, cyclique ou non, comprenant 1 à 5 atomes de carbone,

permettait d'obtenir une sélectivité améliorée pour l'oligomérisation des oléfines et de limiter la formation de polymères, de préférence, sans additif externe supplémentaire.

Ainsi la composition catalytique utilisée dans le procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'invention est définie comme comprenant :

- au moins un complexe organométallique d'un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium contenant au moins un ligand de type aryloxy (ou phénoxy) fonctionnalisé par un hétéro-atome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par un groupement aromatique.
- et optionnellement un composé d'hydrocarbylaluminium, appelé agent activateur, choisi dans le groupe formé par les composés tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium et les aluminoxanes.

Selon un mode de réalisation préférée, Y est de préférence, un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxy R'O-.

Selon un mode de réalisation préférée, M est un élément du groupe IV choisi parmi le titane ou le zirconium.

Selon un mode de réalisation très préférée, M est le titane.

Selon un autre mode de réalisation très préférée, M est le zirconium.

Selon un mode de réalisation préférée, lesdits groupements R2, R3, R4 et R5 sont un reste méthyle, éthyle, isopropyle, n-butyle, ter-butyle ou cyclohexyle.

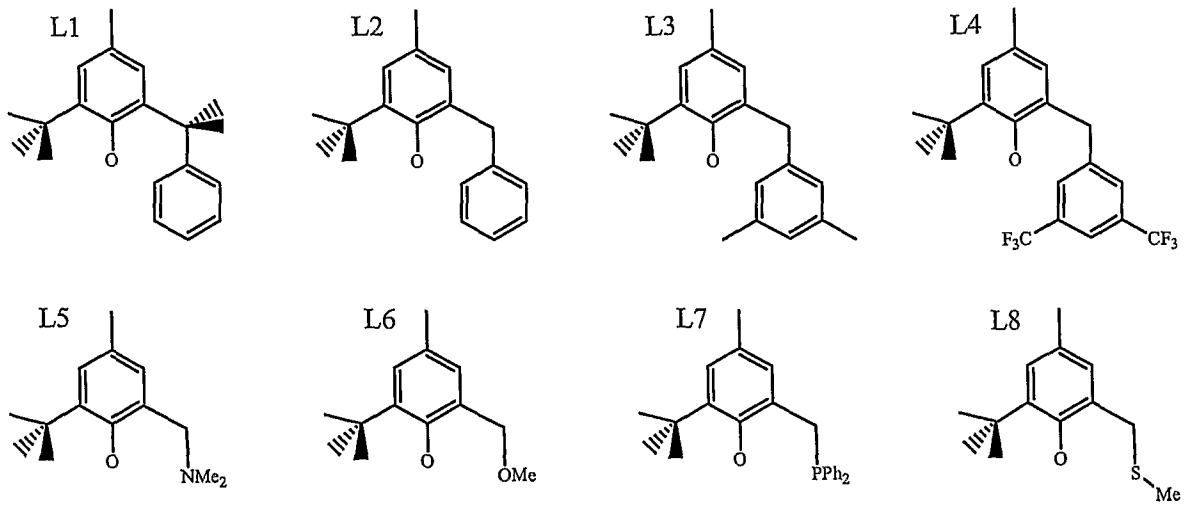
Selon un mode de réalisation préférée, ledit groupement espaceur A est choisi parmi les groupements suivants : $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$ et $-(CH_2)_2-$.

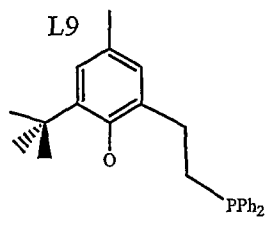
Selon un mode de réalisation préférée, ledit groupement fonctionnel B est choisi parmi les groupements suivants : méthoxy (-OMe), diméthylamino (-NMe2), pyrrolidino et phényle.

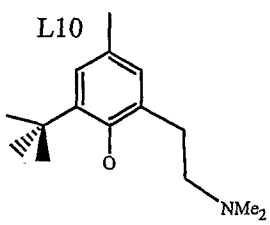
Selon un mode de réalisation très préférée, ledit groupement fonctionnel B est choisi parmi les groupements suivants : méthoxy (-OMe), diméthylamino (-NMe2) et pyrrolidino.

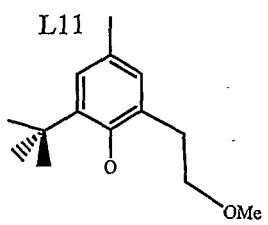
Sans être lié par une quelconque théorie, le groupement fonctionnel B qui se caractérise par la présence d'un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par la présence d'un groupement aromatique, est susceptible d'interagir avec le centre métallique M en formant une liaison par exemple de type dative favorisant ainsi la formation du complexe actif en catalyse et contribuant à sa stabilité.

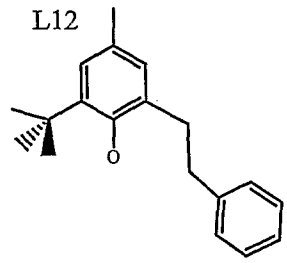
Quelques exemples, non limitatifs, des ligands phénoxy répondant à cette définition sont proposés ci-après :

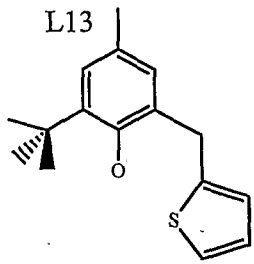


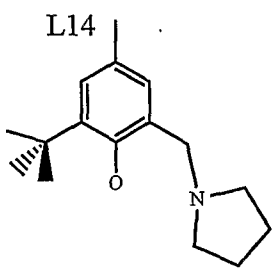


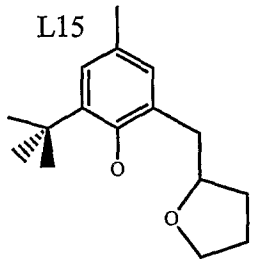


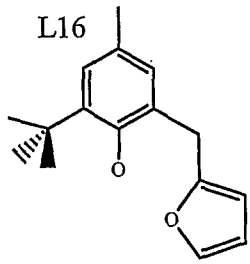




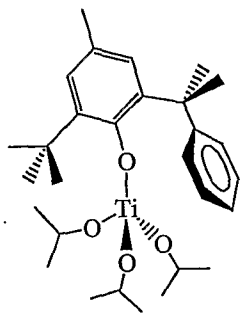




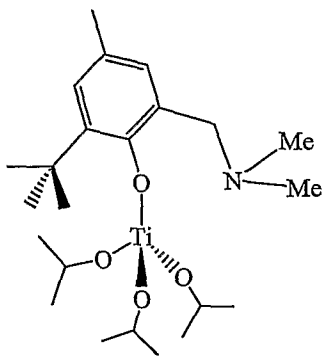




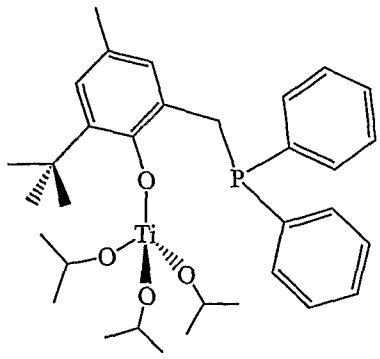
Quelques exemples, non limitatifs, des complexes organométalliques de la composition catalytique utilisée dans le procédé selon l'invention sont représentés ci-après:



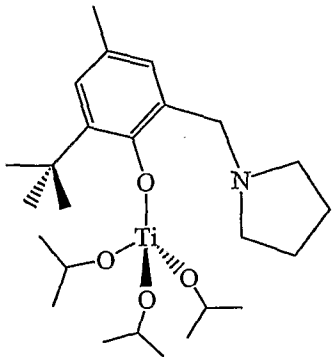
[(L1)Ti(O*i*Pr)$_3$]



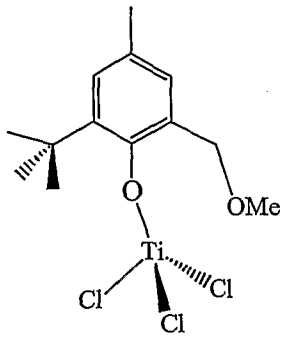
[(L5)Ti(O*i*Pr)$_3$]



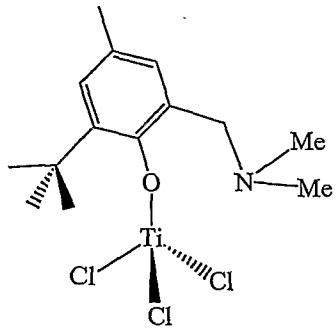
[(L7)Ti(O*i*Pr)$_3$]



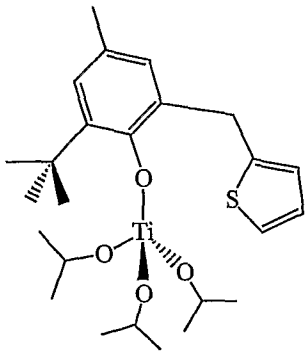
[(L14)Ti(O*i*Pr)$_3$]



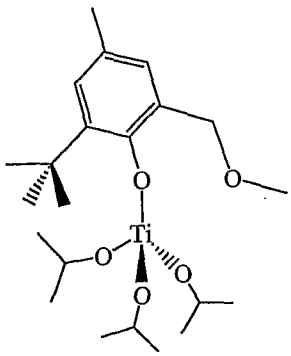
[(L6)TiCl$_3$]



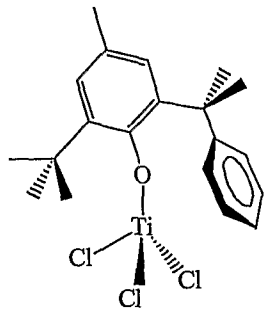
[(L5)TiCl$_3$]



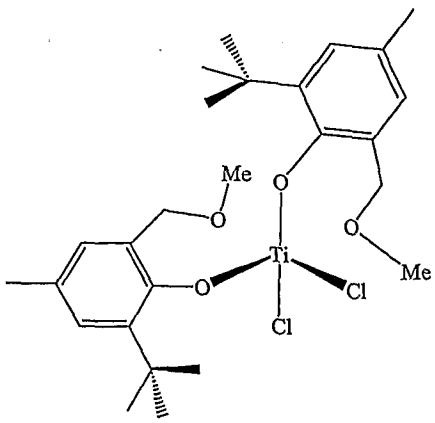
[(L13)Ti(O*i*Pr)$_3$]



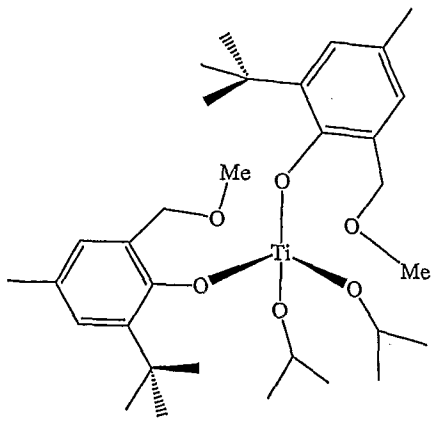
[(L6)Ti(O*i*Pr)$_3$]



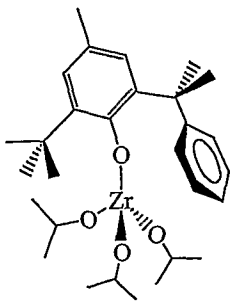
[(L1)TiCl$_3$]



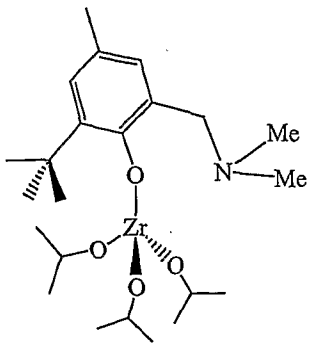
[(L6)$_2$TiCl$_2$]



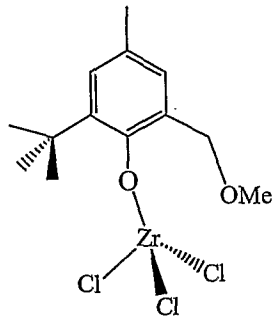
[(L6)$_2$Ti(O*i*Pr)$_2$]



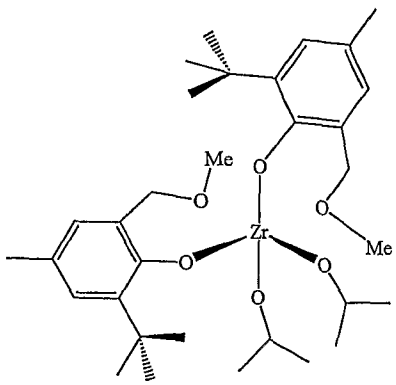
[(L1)Zr(O*i*Pr)$_3$]



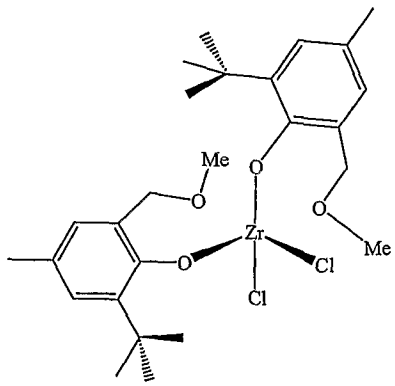
[(L5)Zr(O*i*Pr)$_3$]



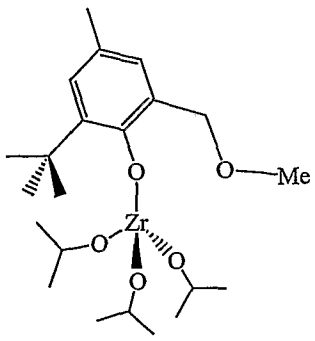
[(L6)ZrCl$_3$]



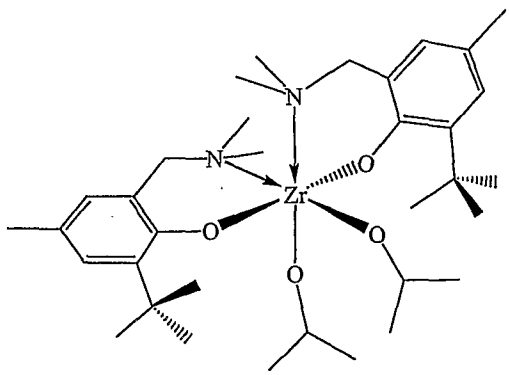
[(L6)$_2$Zr(O*i*Pr)$_2$]



[(L6)$_2$ZrCl$_2$]



[(L6)Zr(O*i*Pr)$_3$]



[(L5)$_2$Zr(O*i*Pr)$_2$]

Procédé de préparation du complexe organométallique

Le procédé de préparation du complexe organométallique d'un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium de la composition catalytique utilisée dans le procédé selon l'invention, se fait selon les méthodes connues dans la littérature concernant la synthèse des complexes organométalliques comportant au moins un ligand phénoxy (ou aryloxy). Tout procédé de préparation de ce composé peut convenir, comme par exemple la réaction du ligand de type aryloxy (ou phénoxy) fonctionnalisé par un hétéro-atome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par un groupement aromatique, avec un sel d'un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium dans un solvant organique, tel que par exemple un éther, un alcool, un alcane tel que par exemple le pentane, un solvant aromatique tel que par exemple le toluène, un solvant chloré tel que par exemple le dichlorométhane.

Selon un mode de réalisation préféré dudit procédé de préparation, le complexe organométallique est préparé *in situ* dans le solvant utilisé pour la réaction d'oligomérisation. Dans ce cas, l'ordre de mélange du sel de l'élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium et du ligand n'est pas critique. Cependant, de manière préférée, on prépare d'abord une solution d'un composé de l'élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium soluble en milieu organique et on ajoute ensuite le ligand de type aryloxy (ou phénoxy) fonctionnalisé par un hétéro-atome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par un groupement aromatique.

Selon un autre mode de réalisation préféré dudit procédé de préparation, ledit complexe organométallique est isolé avant solubilisation dans le solvant de la réaction d'oligomérisation.

La composition catalytique utilisée dans le procédé selon l'invention comprend également avantageusement un composé d'hydrocarbylaluminium appelé agent activateur. Les composés d'hydrocarbylaluminium sont avantageusement choisis dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminium, les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium et les aluminoxanes. Les tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium répondent de préférence à la formule générale AlR''_xZ_{3-x} dans laquelle R'' représente un radical

hydrocarboné monovalent contenant par exemple jusqu'à 12 atomes de carbone tel que alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle ou cycloalkyle, Z représente un atome d'halogène choisi par exemple parmi le chlore et le brome, Z étant de préférence un atome de chlore, x prend une valeur de 1 à 3. Comme exemples de tels composés de formule AlR''_xZ_{3-x}, on peut mentionner le sesquichlorure d'éthylaluminium (EASC), le dichloroéthylaluminium, le dichloroisobutyl- aluminium, le chlorodiéthylaluminium, le méthylaluminoxane (MAO), le méthylaluminoxane modifié (MMAO) et le triéthylaluminium (TEA). Ces agents activateurs peuvent être utilisé seuls ou en mélange.

Selon la nature du complexe organometallique d'un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium $[M(OAr)_nY_{(4-n)}]$, l'agent activateur peut également être choisi dans le groupe des acides de Lewis de type tris(aryl)-borane tels que le tris(perfluorophényl)borane, le tris(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)borane, le tris(2,3,4,6-tétrafluorophényl)borane, le tris(perfluoronaphtyl)borane, le tris(perfluobiphényl)borane et leurs dérivés.

Il est aussi possible d'utiliser comme activateur un (aryl)borate associé à un cation triphénylcarbénium ou à un cation ammonium trisubstitué tels que le triphénylcarbenium tétrakis(perfluorophényl)borate, le N,N-diméthylanilinium tétrakis(perfluorophényl)borate, le N,N-diéthylanilinium tétrakis(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)borate, le triphénylcarbenium tétrakis(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)borate.

Procédé de préparation de la composition catalytique utilisée dans le procédé selon l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de préparation de ladite composition catalytique et lorsqu'un agent activateur est utilisé, les deux composants de ladite composition catalytique, c'est à dire le complexe organométallique et l'agent activateur, peuvent être mis en contact dans un ordre quelconque dans un solvant choisi dans le groupe formé par les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques tels que l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, par un hydrocarbure insaturé comme une monooléfine ou une dioléfine comportant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone, par un hydrocarbure aromatique tel que le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène ou par un hydrocarbure chloré tel que le chlorobenzène ou le dichlorométhane, purs ou en

mélange. On utilise avantageusement les hydrocarbures aliphatiques comme le n-heptane et les hydrocarbures aromatiques comme l'ortho-xylène.

Selon un autre mode de réalisation préféré du procédé de préparation de ladite composition catalytique et lorsqu'un agent activateur est utilisé, on ajoute l'agent activateur dans une solution contenant le complexe organométallique de l'élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium.

La concentration de l'élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium dans la solution catalytique est avantageusement compris entre 1.10^{-4} à 1 mole/L, de préférence de 1.10^{-3} à 0,5 mole/L.

Le rapport molaire entre l'agent activateur optionnel et le complexe organométallique de l'élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium est avantageusement compris entre 1/1 et 1800/1, de préférence de 2/1 à 800/1 et de manière préférée entre 2/1 et 500/1.

La température à laquelle les composants du système catalytique sont mélangés est avantageusement comprise entre -10 et +180 °C, de préférence entre 0 et +150 °C, par exemple à une température voisine de l'ambiante (15 à 30 °C). Le mélange peut être effectué sous une atmosphère d'éthylène ou de gaz inerte.

Réaction d'oligomérisation.

Le procédé selon l'invention est un procédé d'oligomérisation des oléfines pour produire des composés ou un mélange de composés de formule générale C_pH_{2p} avec $4 \leq p \leq 80$, de préférence avec $4 \leq p \leq 50$, de manière préféré avec $4 \leq p \leq 26$ et de manière plus préférée avec $4 \leq p \leq 14$, mettant en oeuvre la composition catalytique décrite ci-dessus.

La charge utilisée dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention est constituée par des oléfines alpha de C2 à C12 et de préférence la charge est choisie parmi l'éthylène, le propylène ou le butène et de manière très préférée, la charge est de l'éthylène.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé est un procédé de dimérisation de l'éthylène, et de manière encore plus préférée, un procédé de dimérisation sélective de l'éthylène en butène-1.

Selon un mode de réalisation préféré, on utilise le titane comme métal, le triéthylaluminium comme agent activateur et un rapport molaire agent activateur sur complexe organométallique compris entre 1 et 5 pour la dimérisation de l'éthylène.

Selon un autre mode de réalisation préféré, on utilise le zirconium comme métal, le sesquichlorure d'éthylaluminium comme agent activateur et un rapport molaire agent activateur sur complexe organométallique compris entre 6 et 30 pour l'oligomérisation de l'éthylène.

La réaction d'oligomérisation des oléfines est avantageusement effectuée sous une pression totale de 0,5 à 15 MPa, de préférence de 1 à 10 MPa, et à une température de 20 à 180 °C, de préférence de 40 à 140 °C.

Selon un mode de réalisation préféré, la réaction catalytique d'oligomérisation est mise en oeuvre en discontinu. On introduit un volume choisi de la solution catalytique, constituée comme décrit ci-dessus, dans un réacteur muni des dispositifs habituels d'agitation, de chauffage et de refroidissement, puis on pressurise par de l'éthylène à la pression désirée, et on ajuste la température à la valeur souhaitée. Le réacteur d'oligomérisation est maintenu à pression constante par introduction d'éthylène jusqu'à ce que le volume total de liquide produit représente, par exemple, de 2 à 50 fois le volume de la solution catalytique primitivement introduit. On détruit alors le catalyseur par tout moyen habituel connu de l'homme du métier, puis on soutire et on sépare les produits de la réaction et le solvant.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la réaction catalytique d'oligomérisation est mise en oeuvre en continu. La solution catalytique est injectée en même temps que l'éthylène dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques connus de l'homme du métier ou par une recirculation extérieure, et maintenu à la température souhaitée. On peut aussi injecter séparément les composants du catalyseur dans le milieu réactionnel. L'éthylène est introduit par une vanne d'admission asservie à la pression, qui maintient celle-ci constante. Le mélange réactionnel est soutiré au moyen d'une vanne asservie au niveau liquide de façon à maintenir celui-ci constant. Le catalyseur est détruit en continu par tout moyen habituel connu de l'homme du métier, puis les produits issus de la réaction ainsi que le solvant sont séparés, par exemple par distillation. L'éthylène qui n'a pas été transformé peut être recyclé dans le réacteur. Les résidus de catalyseur inclus dans une fraction lourde peuvent être incinérés.

Produits obtenus :

Le procédé selon l'invention permet la production de composés ou un mélange de composés oligomères de formule générale C_pH_{2p} avec $4 \leq p \leq 80$, de préférence avec $4 \leq p \leq 50$, de manière préféré avec $4 \leq p \leq 26$ et de manière très préférée avec $4 \leq p \leq 14$. Les composés ou mélange de composés oligomères ainsi obtenus sont des composés oligomères généralement liquides.

Ces composés ou mélange de composés trouvent une utilisation, pour les oligomères inférieurs (C4, C6, C8, C10), comme comonomères avec l'éthylène dans la fabrication du polyéthylène basse densité linéaire ou comme produit de départ pour la fabrication des huiles lubrifiantes de synthèse, et pour les oléfines ayant une longueur de chaîne de C10 à C26, dans la fabrication de plastifiants et de détergents.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1: Synthèse du complexe [(L1)Ti(O*i*Pr)$_3$] : complexe 1

Dans un ballon de 100 mL muni d'une entrée d'argon et d'un barreau aimanté, on introduit 3,43 g (9,51mmol) du sel de lithium dérivé du ligand L1 que l'on dissout dans 25 mL de THF. On additionne ensuite goutte à goutte, une solution contenant 2,4 g (9,2 mmol) de [ClTi(O*i*Pr)$_3$] dans 15 mL de THF. Ce mélange réactionnel est maintenu sous agitation durant 1 nuit à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous vide, et le résidu repris avec 30 mL de n-pentane. Plusieurs tentatives de recristallisation du résidu dans le n-pentane à froid permettent finalement d'isoler le complexe 1 sous la forme de cristaux blancs (m=3,63 g; Rdt=86,8%). . Les caractérisations RMN 1H, 13C ainsi que l'analyse élémentaire confirme la structure du composé.

EXEMPLE 2: Synthèse du complexe [(L5)Ti(O*i*Pr)$_3$] : complexe 2

Dans un schlenk de 20 mL, on introduit 0,71 g (2,5 mmol) de [Ti(O*i*Pr)$_4$] ainsi que 5 mL d'éther diéthylique. Cette solution est refroidie à -30°C avant d'y ajouter une solution contenant 0,55 g (2,5 mmol) de L5 dans 10 mL d'Et_2O. On observe un changement de coloration vers le jaune. On laisse alors la température remonter à T

ambiante et le mélange est agité pendant une nuit. Les composés volatils sont alors éliminés sous vide, on récupère 1,02 g de complexe 2 sous forme d'une huile jaune (Rdt=92%). Les caractérisations RMN 1H, 13C ainsi que l'analyse élémentaire confirme la structure du composé.

EXEMPLE 3: Synthèse du complexe $[(L6)_2Ti(O/Pr)_2]$: complexe 3

Dans un schlenk de 20 mL, on introduit 1,42 g (1,5 mL, 5 mmol) de $[Ti(O^iPr)_4]$ ainsi que 10 mL d'éther diéthylique. Cette solution est refroidie à -30°C avant d'y ajouter une solution contenant 1,04 g (5 mmol) de ligand L6 dans 20 mL d'Et_2O. Un changement de coloration vers le jaune est alors observé. Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est agité durant une nuit supplémentaire. Les composés volatils sont alors éliminés sous vide jusqu'à l'obtention d'un solide jaune dont l'analyse RMN ^1H révèle la présence du mélange mono-aryloxy/bis-aryloxy. Une cristallisation sélective du complexe 3 dans un minimum de pentane à -18°C conduit à l'obtention de 678 mg de cristaux jaunes (Rdt=23,3%). Les caractérisations RMN 1H, 13C ainsi que l'analyse élémentaire confirme la structure du composé.

EXEMPLE 4: Synthèse du complexe $[(L5)_2Zr(OiPr)_2]$: complexe 4

Dans un schlenk de 20 mL, on introduit 0,688g (2,1 mmol) de $[Zr(O^iPr)_4]$ ainsi que 10 mL de toluène. Sur ce mélange est coulée une solution contenant 0,928 g (4,1 mmol) de L5 dans 15 mL de toluène. Le mélange est agité à 60°C pendant 4h. Les composé volatils sont alors éliminés sous vide, on récupère 1,39 g de complexe 4 sous forme d'un solide blanc (Rendement quantitatif). Les caractérisations RMN 1H, 13C ainsi que l'analyse élémentaire confirme la structure du composé.

EXEMPLE 5: Synthèse du complexe $[(L6)_2Zr(OiPr)_2]$: complexe 5

Dans un schlenk de 20 mL, on introduit 0,408 g (1,25 mmol) de $[Zr(O^iPr)_4]$ ainsi que 10 mL de dichlorométhane. Ce mélange est agité a température ambiante avant d'y ajouter une solution contenant 0,520 g (2,5 mmol) de L6 dans 10 mL de dichlorométhane. Le mélange est agité pendant une nuit. Les composés volatils sont alors éliminés sous vide. Le solide visqueux obtenu est repris dans 5 mL de pentane, permettant d'isoler 0,555 g d'un solide blanc (Rendement= 71,1%). Les

caractérisations RMN 1H, 13C ainsi que l'analyse élémentaire confirme la structure du composé.

EXEMPLE 6 : Synthèse du complexe [(L6)Zr(OiPr)$_3$] : complexe 6

Dans un schlenk de 20 mL, on introduit 0,408 g (1,25 mmol) de [Zr(O*i*Pr)$_4$] ainsi que 5 mL de dichloromethane. Ce mélange est agité a température ambiante avant d'y ajouter une solution contenant 0,260 g (1,25 mmol) de L6 dans 15 mL de dichlorométhane. Le mélange est agité pendant 2 h à 20°C. Les composés volatils sont alors éliminés sous vide. Le solide visqueux obtenu est repris dans 5ml de pentane, concentré sous vide et stocké à 4°C pendant 12 h, permettant d'isoler 0,52 g d'un solide blanchâtre (Rendement = 87%). Les caractérisations RMN 1H, 13C ainsi que l'analyse élémentaire confirme la structure du composé.

EXEMPLE 7 : Dimérisation sélective de C_2H_4 par le complexe 1 [(L1)Ti(O*i*Pr)$_3$] + TEA.

Dans un autoclave en acier inoxydable d'un volume utile de 100 mL, muni d'une double enveloppe permettant de réguler la température par circulation d'eau ou d'huile, on introduit, dans l'ordre, sous atmosphère d'argon, à 60°C, 0,46 mmole de triéthylaluminium en solution dans 3,2 mL de n-heptane. On introduit ensuite 0,15 mmol de complexe 1 [(L1)Ti(O*i*Pr)$_3$] préalablement solubilisé dans 2 mL de n-heptane, soit un rapport molaire Al/Ti = 3,1. On introduit alors dans l'autoclave de l'éthylène de manière à maintenir une pression constante de 2 MPa. Après 1 heure de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée. On injecte alors dans l'autoclave sous pression 1 mL d'eau, au moyen d'un sas que l'on peut porter à une pression supérieure à celle de l'autoclave. L'autoclave est ensuite dépressurisé et on recueille une fraction gazeuse et une fraction liquide qui sont analysées par chromatographie. On récupère également une faible quantité de polyéthylène.

Le bilan matière de la réaction montre qu'il s'est formé 1,9 g d'oligomères, ce qui correspond à une activité spécifique ou productivité horaire du catalyseur correspondant à la masse d'oligomère formée par gramme de métal et par heure, égale à 267 g d'oligomères / g de titane / heure. La composition des oligomères est la suivante :

butènes : 81,5 % en poids	% de butène-1 dans les butènes :	99,3 %
hexènes : 16,2% en poids	% d'hexène-1 dans les hexènes :	3,3 %
octènes : 0,8% en poids	% d'octène-1 dans les octènes : 0%	

décènes : 0% % de décène-1 dans les décènes : 0%
PE : 1,4%

EXEMPLE 8: Dimérisation sélective de C_2H_4 par le complexe 2 [(L5)Ti(O*i*Pr)$_3$] + TEA

La méthode décrite dans l'exemple 10 a été utilisée: le réacteur de 100 mL est chargé avec 0,45 mmole de triéthylaluminium en solution dans 3,2 mL de n-heptane. On introduit ensuite 0,15 mmol de complexe 2 [(L5)Ti(O*i*Pr)$_3$] préalablement solubilisé dans 2 mL de n-heptane (soit un rapport molaire Al/Ti = 3). La température est maintenue à 60°C tout en introduisant de l'éthylène dans l'autoclave de manière à maintenir une pression constante de 2 MPa. Après 1 heure de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée. Le bilan matière de la réaction montre qu'il s'est formé 12,6 g d'oligomères, ce qui correspond à une activité spécifique ou productivité horaire égale à 2095 g d'oligomères / g de titane / heure. La composition des oligomères est la suivante:

butènes : 91,6 % en poids	% de butène-1 dans les butènes :	99,5 %
hexènes : 6,9 %	% d'hexène-1 dans les hexènes :	10,5 %
octènes :0,1 %	% d'octène-1 dans les octènes :	0 %
décènes : 0,1 %	% de décène-1 dans les décènes : 0%	
PE : 1,3 %		

EXEMPLE 9: Dimérisation sélective de C_2H_4 par le complexe 3 [(L6)$_2$Ti(O*i*Pr)$_2$] + TEA

La méthode décrite dans l'exemple 10 a été utilisée: le réacteur de 100 mL est chargé avec 0,46 mmole de triéthylaluminium en solution dans 3,2 mL de n-heptane. On introduit ensuite 0,15 mmol de complexe 3 [(L6)$_2$Ti(O*i*Pr)$_2$] préalablement solubilisé dans 2 mL de n-heptane. (soit un rapport molaire Al/Ti = 3,1) La température est alors maintenue à 60 °C tout en introduisant de l'éthylène dans l'autoclave de manière à maintenir une pression constante de 2 MPa. Après 1 heure de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée. Le bilan matière de la réaction montre qu'il s'est formé 13,34 g d'oligomères, ce qui correspond à une activité spécifique ou productivité horaire égale à 1806 g d'oligomères / g de titane / heure. La composition des oligomères est la suivante:

butènes : 90,4 % en poids	% de butène-1 dans les butènes :	99,3 %

hexènes : 8,0 %	% d'hexène-1 dans les hexènes :	1,2 %
octènes : 0,6 %	% d'octène-1 dans les octènes :	0%
décènes : 0,3 %	% de décène-1 dans les décènes :	0 %
PE : 0,7 %		

EXEMPLE 10: Oligomérisation de C_2H_4 par le complexe 4 $[(L5)_2Zr(OiPr)_2]$ + EASC
Le réacteur de 100 mL est chargé avec 28 mL d'o-xylène sec puis porté à 80°C. on introduit dans l'autoclave 1,65 mmol de sesquichlorure d'éthylaluminium en solution dans 1,7 mL d'o-xylène. On introduit ensuite 0,15 mmole de complexe 4 $[(L5)_2Zr(OiPr)_2]$ préalablement solubilisé dans 2 mL d'o-xylène. (Soit un rapport molaire Al/Zr = 22) On injecte ensuite de l'éthylène dans le réacteur de manière à maintenir une pression constante de 5 MPa. Après 1 heure de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée et 4,8 mmol de dodécylamine en solution dans 2 ml d'o-xylène sont introduits dans l'autoclave pour neutraliser le catalyseur. Le bilan matière de la réaction montre qu'il s'est formé 16,7 g d'oligomères, ce qui correspond à une activité spécifique ou productivité horaire égale à 1267 g d'oligomères / g de zirconium / heure. La composition des oligomères est la suivante:

butènes : 57,9 % en poids	% de butène-1 dans les butènes :	99,2 %
hexènes : 25,8 %	% d'hexène-1 dans les hexènes :	99 %
octènes : 10,2 %	% d'octène-1 dans les octènes :	93,3 %
décènes : 4,1 %	% de décène-1 dans les décènes :	80,6 %
dodécènes : 1,1 %	% de dodécène-1 dans les dodécènes :	86,0 %

EXEMPLE 11: Oligomérisation de C_2H_4 par le complexe 5 $[(L6)_2Zr(OiPr)_2]$ + EASC
La méthode décrite dans l'exemple 14 a été utilisée: le réacteur de 100 mL chargé avec 28 mL d'o-xylène est porté à 80 °C avant d'introduire 1,65 mmol de sesquichlorure d'éthylaluminium en solution dans 1,7 mL d'o-xylène. On introduit ensuite 0,15 mmole de complexe 5 $[(L6)_2Zr(OiPr)_2]$ préalablement solubilisé dans 2 mL d'o-xylène, soit un rapport molaire Al/Zr = 22. On injecte ensuite de l'éthylène dans le réacteur de manière à maintenir une pression constante de 5 MPa. Après 1 heure de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée et 4,8 mmol de dodécylamine en solution dans 2 ml d'o-xylène sont introduits dans l'autoclave pour neutraliser le catalyseur. Le bilan matière de la réaction montre qu'il s'est formé 11,87 g d'oligomères, ce qui correspond à une activité spécifique égale à 409 g d'oligomères / g de zirconium / heure. La composition des oligomères est la suivante:

butènes : 59,9 % en poids	% de butène-1 dans les butènes : 98,5 %
hexènes : 24,6 %	% d'hexène-1 dans les hexènes : 95,5 %
octènes : 9,4 %	% d'octène-1 dans les octènes : 89,9 %
décènes : 4,4 %	% de décène-1 dans les décènes : 75 %
dodécènes : 1,4 %	
tetradécènes : 0,3 %	

EXEMPLE 12: Oligomérisation de C_2H_4 par le complexe 6 [(L6)Zr(OiPr)$_3$] + EASC

La méthode décrite dans l'exemple 14 a été utilisée: le réacteur de 100 mL chargé avec 28 mL d'o-xylène est porté à 80 °C avant d'introduire 1,65 mmol de sesquichlorure d'éthylaluminium en solution dans 1,7 mL d'o-xylène. On introduit ensuite 0,15 mmole de complexe 6 préalablement solubilisé dans 2 mL d'o-xylène(soit un rapport molaire Al/Zr = 22). On injecte ensuite de l'éthylène dans le réacteur de manière à maintenir une pression constante de 5 MPa. Après 1 heure et 40 min de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée et 4,8 mmol de dodécylamine en solution dans 2 ml d'o-xylène sont introduits dans l'autoclave pour neutraliser le catalyseur. Le bilan matière de la réaction montre qu'il s'est formé 25,55 g d'oligomères, ce qui correspond à une activité spécifique ou productivité horaire égale à 1112 g d'oligomères / g de zirconium / heure. La composition des oligomères est la suivante:

butènes : 60,4 % en poids	% de butène-1 dans les butènes : 99,8 %
hexènes : 24,9 %	% d'hexène-1 dans les hexènes : 96,6 %
octènes : 9,4 %	% d'octène-1 dans les octènes : 93,5 %
décènes : 3,7 %	% de décène-1 dans les décènes : 81,9 %
dodécènes : 1,1 %	
tetradécènes : 0,5 %	
PE : 0,04 %	

REVENDICATIONS

1. Procédé d'oligomérisation des oléfines en composés ou en un mélange de composés de formule générale CpH2p avec 4 ≤ p ≤ 80 mettant en oeuvre une composition catalytique comprenant au moins un complexe organométallique d'un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium, ledit complexe organométallique contenant au moins un ligand de type aryloxy (ou phenoxy) fonctionnalisé par un hétéro-atome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par un groupement aromatique, ledit complexe organométallique ayant pour formule générale :

$$[M(OAr)_nY_{(4-n)}]$$

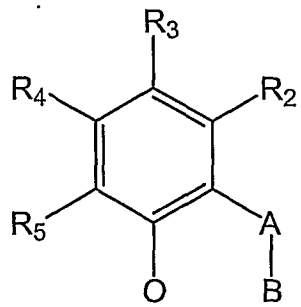
dans laquelle :

- M est un élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium,

- Y est un atome de chlore, de brome, un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxy R'O-, les amido R'2N-, les carboxylates R'COO-, où R' est un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

- n peut prendre les valeurs entières de 1 à 4,

- Le ligand -OAr est un composé organique choisi dans la famille des ligands aryloxy (ou phénoxy) dont la structure générale est proposée ci-après :



dans laquelle :
les groupements R2, R3, R4 et R5, identiques ou différents, sont constitués par un atome d'hydrogène, un halogène ou un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

- le groupement fonctionnel B se caractérise par la présence d'un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre ou par la présence d'un groupement aromatique, ledit groupement fonctionnel B pouvant être directement lié à l'aryloxy ou lié à un autre groupement directement lié à l'aryloxy et représenté par le groupement A, appelé groupement espaceur, ledit groupement espaceur A étant une chaîne hydrocarbonée, cyclique ou non, comprenant 1 à 5 atomes de carbone.

2. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon la revendication 1 dans lequel ladite composition catalytique comprend un composé d'hydrocarbylaluminium appelé agent activateur, choisi dans le groupe formé par les composés tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium et les aluminoxanes.

3. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ladite composition catalytique ne comprend pas d'additifs externes.

4. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon la revendication 3 dans lequel ledit groupement espaceur A est choisi parmi les groupements suivants : -CH2-, -C(CH3)2- et -(CH2)2-.

5. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 3 ou 4 dans lequel ledit groupement fonctionnel B est choisi parmi les groupements suivants : méthoxy (-OMe), diméthylamino (-NMe2) et pyrrolidino.

6. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 3 à 5 dans lequel M est un élément du groupe IV choisi parmi le titane ou le zirconium.

7. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon la revendication 6 dans lequel M est le titane.

8. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon la revendication 6 dans lequel M est le zirconium.

9. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la charge est choisie parmi l'éthylène, le propylène ou le butène.

10. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon la revendication 9 dans lequel la charge est de l'éthylène.

11. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le procédé est un procédé de dimérisation de l'éthylène.

12. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon la revendication 11 dans lequel le procédé est un procédé de dimérisation sélective de l'éthylène en butène-1.

13. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel la réaction d'oligomérisation des oléfines est effectuée sous une pression totale de 0,5 à 15 MPa, de préférence de 1 à 10 MPa, et à une température de 20 à 180 °C, de préférence de 40 à 140 °C.

14. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel la réaction d'oligomérisation des oléfines est mise en oeuvre en discontinu.

15. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel la réaction d'oligomérisation des oléfines est mise en oeuvre en continu.

16. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le rapport molaire entre l'agent activateur et ledit complexe organométallique de l'élément du groupe IV choisi parmi le titane, le zirconium ou l'hafnium est compris entre 1/1 et 1800/1, de préférence de 2/1 à 800/1 et de manière préférée entre 2/1 et 500/1.

17. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 16 dans lequel on utilise le titane comme métal, le triéthylaluminium comme agent activateur et un rapport molaire agent activateur sur complexe organométallique compris entre 1 et 5 pour la dimérisation de l'éthylène.

18. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 16 dans lequel on utilise le zirconium comme métal, le sesquichlorure d'éthylaluminium comme agent activateur et un rapport molaire agent activateur sur complexe organométallique compris entre 6 et 30 pour l'oligomérisation de l'éthylène.

19. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel p est compris entre 4 et 50.

20. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon la revendication 19 dans lequel p est compris entre 4 et 26.

21. Procédé d'oligomérisation des oléfines selon l'une des revendications 19 ou 20 dans lequel p est compris entre 4 et 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C2/30 C07C2/36 C07C11/08

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)
C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58 201729 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 24 November 1983 (1983-11-24) dans le brevet japonais (page 235, liste au paragraphe 7 donnée pour le groupe Xp) et les tableaux (pages 239-241). abstract	1-21
Y	EP 0 722 922 A (INDIAN PETROCHEMICALS CORP LIM [IN]) 24 July 1996 (1996-07-24) cited in the application the whole document	1-21

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
21 octobre 2008	06/11/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seelmann, Marielle

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000526

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	D. JAMANEK ET AL.: "Effect of phenoxy ligands on catalytic properties of titanium half-sandwich complexe/MAO systems." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 254, 2006, pages 192-196, XP002460927 page 193, right-hand column; tables 1,2	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2008/000526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 58201729 A	24-11-1983	JP 1695016 C	17-09-1992
		JP 2013649 B	04-04-1990
EP 0722922 A	24-07-1996	DE 69511520 D1	23-09-1999
		DE 69511520 T2	30-03-2000
		JP 8198780 A	06-08-1996
		US 6121502 A	19-09-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000526

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C2/30 C07C2/36 C07C11/08

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)
C07C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 58 201729 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 24 novembre 1983 (1983-11-24) dans le brevet japonais (page 235, liste au paragraphe 7 donnée pour le groupe Xp) et les tableaux (pages 239-241). abrégé	1-21
Y	EP 0 722 922 A (INDIAN PETROCHEMICALS CORP LIM [IN]) 24 juillet 1996 (1996-07-24) cité dans la demande le document en entier	1-21

-/--

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

[X] 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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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
21 octobre 2008	06/11/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seelmann, Marielle

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000526

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	D. JAMANEK ET AL.: "Effect of phenoxy ligands on catalytic properties of titanium half-sandwich complexe/MAO systems." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 254, 2006, pages 192-196, XP002460927 page 193, colonne de droite; tableaux 1,2	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000526

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 58201729	A	24-11-1983	JP	1695016 C	17-09-1992
			JP	2013649 B	04-04-1990
EP 0722922	A	24-07-1996	DE	69511520 D1	23-09-1999
			DE	69511520 T2	30-03-2000
			JP	8198780 A	06-08-1996
			US	6121502 A	19-09-2000