

(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
8 juin 2017 (08.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/093278 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 31/22 (2006.01) C08F 236/06 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/079200

(22) Date de dépôt international :
30 novembre 2016 (30.11.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1561629 1 décembre 2015 (01.12.2015) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3-5, Rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR). CPE LYON FORMATION CONTINUE ET RECHERCHE [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs : THUILLIEZ, Julien; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). BOISSON, Christophe; 303 bis rue de l'église, 01390 Tramoyes (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 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, JP, KE, KG, 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), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

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

(54) Titre : SYSTEME CATALYTIQUE COMPRENANT UN METALLOCENE DE TERRE RARE

(57) Abstract : The present invention relates to a catalytic system based at least on a rare-earth metallocene having, as ligand, a molecule consisting of two groups selected from the group consisting of cyclopentadienyl groups substituted at least at position 2 and 5, substituted fluorenyl groups, the unsubstituted fluorenyl group and indenyl groups substituted at least at position 2, and joined by a bridge. The catalytic system makes it possible to attain copolymers of ethylene and of 1,3-butadiene comprising cyclic units containing 6 carbon atoms, with an insertion of the butadiene monomer into the copolymer in the form of the trans-1,4 unit that represents more than 50 mol% of the vinyl (1,2), 1,4 and cyclic units.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un système catalytique à base au moins d'un métallocène de terre rare ayant pour ligand une molécule constitué de deux groupes choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles substitués au moins en position 2 et 5, les groupes fluorényles substitués, le groupe fluorényle non substitué et les groupes indényles substitués au moins en position 2, et reliés par un pont. Le système catalytique permet d'accéder à des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène comportant des motifs cycliques à 6 atomes de carbone, avec une insertion du monomère butadiène dans le copolymère sous la forme du motif 1,4-trans qui représente plus de 50% en mole des motifs vinyle (1,2), 1,4 et cyclique.



WO 2017/093278 A1

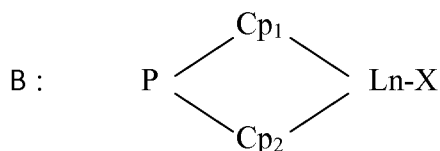
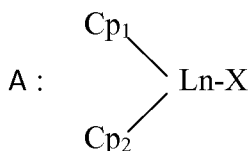
Système catalytique comprenant un métallocène de terre rare

5 La présente invention concerne un système catalytique comprenant un métallocène de terre rare ponté utilisable pour la copolymérisation de monooléfines hydrocarbonées telles que l'éthylène et de diène conjugué tel que le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange.

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

A cette fin, le métallocène décrit dans la demande de brevet EP 1 092 731 répond à l'une des formules génériques suivantes A ou B :

15



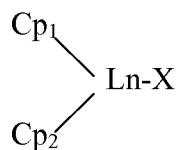
20 où Ln représente un métal d'un lanthanide dont le numéro atomique peut aller de 57 à 71,

où X représente un halogène pouvant être le chlore, le fluor, le brome ou l'iode,

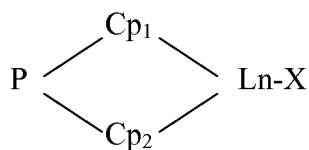
25 où Cp₁ et Cp₂ comprennent chacun un, groupe cyclopentadiényle ou fluorényle qui est substitué ou non et où P est un pont répondant à la formule MR₁R₂, où M est un élément de la colonne IVA de la classification périodique de Mendeleev, et où R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

Le métallocène décrit dans la demande de brevet WO 2004035639 au nom des Demanderesses est représenté par l'une ou l'autre des formules suivantes :

30



et



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

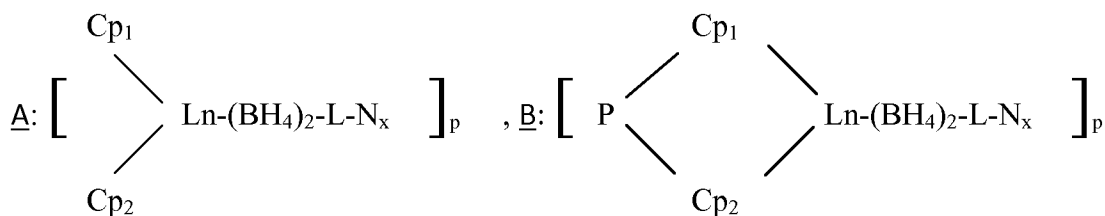
où X représente un halogène pouvant être le chlore, le fluor, le brome ou l'iode,

où, dans la première formule, sont reliées audit métal Ln deux molécules de ligands Cp₁ et Cp₂ identiques ou différentes, constituées chacune d'un groupe fluorényle qui est

substitué ou non, et

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

Le métallocène décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 au nom des Demandereses répond à l'une ou l'autre des deux formules suivantes A et B :



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

où, dans la formule A, sont reliées au lanthanide Ln deux molécules de ligands Cp₁ et Cp₂ identiques ou différentes, constituées chacune d'un groupe fluorényle qui est substitué ou non,

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

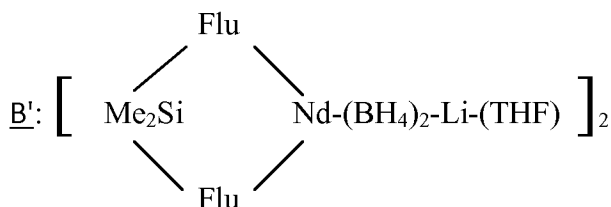
où L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,

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

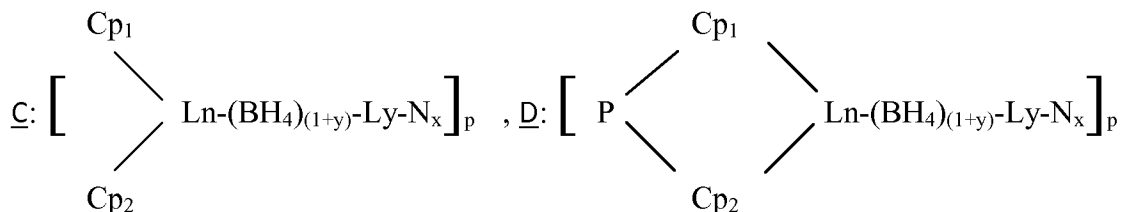
où x est un nombre entier ou non qui est supérieur à 0, et où

p est un nombre entier égal à 1 ou 2.

Le complexe B est de préférence le complexe B' constitué de deux ligands fluorényle.



Le métallocène décrit dans la demande de brevet WO 2007054223 répond à l'une ou l'autre des deux formules suivantes C et D :



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

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

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

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

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

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

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

p est un nombre entier égal à 1 ou 2.

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

On peut par exemple citer l'article de D. Barbier-Baudry, O. Blaque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2333-2336, qui
35 mentionne un complexe de formule (C₅H(*i*Pr)₄)Ln(BH₄)₂(THF) incluant un ligand mono-cyclopentadiényle substitué par un groupe iso-propyle (*i*Pr), où THF est le tétrahydrofurane, pour l'homopolymérisation de l'isoprène ou du styrène après alkylation par un co-catalyseur de type organolithien.

Plus récemment, l'article de F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules* **2005**, 38, 3162-3169 a divulgué l'utilisation d'un complexe similaire de formule $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(THF)_2$ incluant un ligand mono-cyclopentadiényle penta-

5 substitué, où nPr est un groupe n-propyle, pour la polymérisation stéréospécifique 1,4-trans de l'isoprène après alkylation par un co-catalyseur de type dialkylmagnésien.

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

10

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

X_1 représente un groupe alkyle possédant de 1 à 4 C ou un groupe phényle,

15 X_2 = représente Cl, BH_4 , H, un groupe alkyle possédant de 1 à 4 atome de carbone $N[Si(CH_3)_3]_2$, $CH_2[Si(CH_3)_3]$ ou du tétrahydrofuranne,

R_1, R_3, R_4 représente H ou le radical CH_3 ,

R_2 représente H,

20 R_5, R_6 représentent H, un groupe alkyle possédant de 1 à 4 atomes de carbone ou $Si(CH_3)_3$,

R_7 représente Si, C, Ge ou Sn,

M représente un lanthanide, le yttrium ou le scandium,

L représente $Si(CH_3)_3$, $Li(THF)_4$, [éther couronne Y] ou [éther couronne Y]-2,4-époxy hexacycle,

25 n représente 0 ou 1 et m = 1 ou 2 (si m = 2, n = 0),

Y est un métal monovalent.

Une autre voie de recherche récente a concerné des complexes métallocènes borohydrures de lanthanides incluant un ligand à base de deux groupes cyclopentadiényle. On peut par

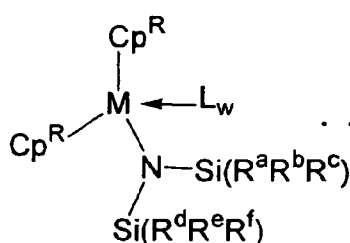
30 exemple citer les travaux de S. M. Cendrowski-Guillaume et al., *Organometallics* 2000, 19, 5654-5660 et *Macromolecules* 2003, 36, 54-60, qui ont divulgué l'utilisation d'un tel complexe métallocène, de formule $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$, où Me est un groupe méthyle et où Sm est le samarium, pour catalyser spécifiquement la polymérisation de l' ϵ -caprolactone par ouverture de cycles.

35 On peut également citer les travaux de M. Visseaux et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, (2006), pages 86-92, qui ont divulgué que le métallocène $Cp^*_2Nd(BH_4)(THF)$, avec Cp^* représentant C_5Me_5 , lorsqu'il est utilisé en association avec du butyléthylmagnésium, même en présence d'un important excès de THF, constitue un

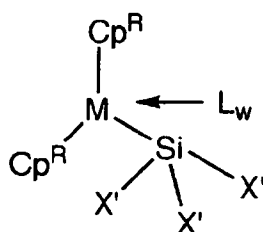
40 catalyseur très actif de l'éthylène et permet en présence d'une quantité stœchiométrique de

butyléthylmagnésium la polymérisation stéréospécifique 1,4-trans de l'isoprène.

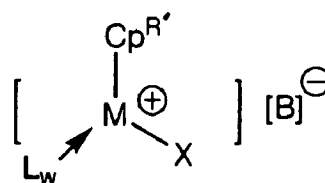
Plus récemment, dans les demandes de brevet EP 2 017 280 et EP 2 463 313 sont divulgués des héli-métalloènes ou des métalloènes de lanthanides non pontés utilisables pour la copolymérisation des diènes avec des monomères vinyliques, tels que le styrène ou les oléfines. Les structures de ces composés font intervenir des ligands « indène », les catalyseurs font intervenir un système d'activation bi-composant constitué d'une paire d'ions et d'un alkylaluminium. Les copolymères de butadiène et d'éthylène décrits dans ces demandes présentent des faibles teneurs en éthylène, et les motifs butadiène sont essentiellement sous forme 1,4-cis. Les structures des héli-métalloènes ou des métalloènes sont les suivantes, respectivement E1, E2 et E3 :



E1



E2



E3

Pour la structure E1, M représente un métal de lanthanide Ln, ou Sc ou Y ; Cp^R représente un groupement indényle substitué ou non ; $R^a - R^f$ représente H ou un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone ; L représente une base de Lewis neutre, w un nombre entier allant de 0 à 3.

Pour la structure E2, M représente un métal de lanthanide Ln, Sc ou Y ; X' représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkoxyde, thiolate, amidure, silyle ou hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone ; Cp^R représente un groupe indényle substitué ou non ; L représente une base de Lewis neutre ; w un nombre entier allant de 0 à 3.

Pour la structure E3, M représente un métal de lanthanide Ln, Sc ou Y ; $Cp^{R'}$ représente un groupe cyclopentadiényle, indényle, fluorényle ; L représente une base de Lewis neutre ; $[B]^-$ représente un anion non coordonné, X représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkoxyde, thiolate, amidure, silyle ou hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone ; w un nombre entier allant de 0 à 3.

A ce jour, il n'est pas connu de systèmes catalytiques comprenant un métalloène ponté de terre rare permettant la synthèse de copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène comportant des motifs cycliques à 6 atomes de carbone, avec une insertion du monomère butadiène

dans le copolymère sous la forme du motif 1,4-trans qui représente plus de 50% en mole des motifs vinyle (1,2), 1,4 et cyclique.

Les Demanderesses poursuivant leur effort dans le développement de systèmes catalytiques pour la copolymérisation de monooléfines hydrocarbonées, telles que l'éthylène ou les α -monooléfines, et de diène conjugué, tel que le 1,3-butadiène, ont découvert un nouveau système catalytique comprenant un catalyseur métallocène ponté et un co-catalyseur, composé organométallique et conduisant à la synthèse de copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène comportant des motifs cycliques à 6 atomes de carbone, avec une insertion du monomère butadiène dans le copolymère sous la forme du motif 1,4-trans qui représente plus de 50% en mole des motifs vinyle (1,2), 1,4 et cyclique.

Ainsi, un premier objet de l'invention est un système catalytique à base au moins :

- d'un métallocène de formule (I)
- d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur choisi dans le groupe constitué par les alkyl magnésiums, les alkyl lithiums, les réactifs de Grignard et les mélanges d'alkyl lithiums et d'alkyl aluminiums,



- Met étant un atome d'une terre rare,
- le symbole G représentant un atome d'halogène choisi parmi le chlore, l'iode et le brome, ou un ligand monovalent choisi parmi le groupe borohydrure BH_4 , les groupes amidures, les groupes alkyles et les groupes silylalkyles,
- L représentant une molécule d'un solvant complexant,
- x, nombre entier ou non, étant supérieur ou égal à 0
- p, nombre entier, étant égal à 1 ou 2,
- Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles substitués au moins en position 2 et 5, les groupes fluorényles substitués, les groupes fluorényles non substitués et les groupes indényles substitués au moins en position 2,
- les substituants en position 2 et 5 des groupes cyclopentadiényles et le substituant en position 2 des groupes indényles étant alkyles ou aryles,
- P étant un groupe pontant Cp^1 et Cp^2 , et répondant à la formule MR_1R_2 , avec M représentant un atome de Si ou de C, et avec R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle,
- à la condition que si Cp^1 est un groupe fluorényle non substitué, Cp^2 est différent d'un groupe fluorényle non substitué, de préférence différent d'un groupe fluorényle non substitué et d'un groupe fluorényle substitué.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un copolymère qui comprend

la copolymérisation d'un mélange de monomères d'éthylène et d'un diène conjugué en présence du système catalytique conforme à l'invention.

L'invention concerne aussi le métallocène de formule (I).

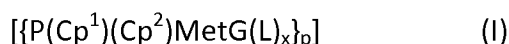
5

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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.

Le métallocène, l'un des constituants essentiels du système catalytique conforme à l'invention, a pour caractéristique essentielle de répondre à la formule (I)

15



- Met étant un atome d'une terre rare,
- le symbole G représentant un atome d'halogène choisi parmi le chlore, l'iode et le brome, ou un ligand monovalent choisi parmi le groupe borohydrure BH_4 , les groupes amidures, les groupes alkyles et les groupes silylalkyles,
- L représentant une molécule d'un solvant complexant,
- x, nombre entier ou non, étant supérieur ou égal à 0
- p, nombre entier, étant égal à 1 ou 2,
- Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles substitués au moins en position 2 et 5, les groupes fluorényles substitués, le groupe fluorényle non substitué et les groupes indényles substitués au moins en position 2,
- les substituants en position 2 et 5 des groupes cyclopentadiényles et le substituant en position 2 des groupes indényles étant alkyles ou aryles
- P étant un groupe pontant Cp^1 et Cp^2 , et répondant à la formule MR^1R^2 , avec M représentant un atome de Si ou de C, et avec R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle,
- à la condition que si Cp^1 est un groupe fluorényle non substitué, Cp^2 est différent d'un groupe fluorényle non substitué, de préférence différent d'un groupe fluorényle non substitué et d'un groupe fluorényle substitué.

35

Dans la présente demande, on entend par métallocène un complexe organométallique dont le métal, en l'espèce une terre rare, est lié à une molécule de ligand constitué de deux groupes Cp^1 et Cp^2 reliés entre eux par un pont P, lesquels Cp^1 , Cp^2 et P sont tels que définis selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention. On rappelle que les terres

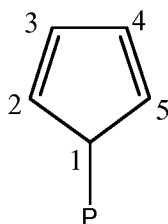
40

rares sont des métaux et désignent les éléments scandium, yttrium et les lanthanides dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

Dans la formule (I), l'atome Met est relié à une molécule de ligand constitué des deux groupes Cp^1 et Cp^2 reliés entre eux par le pont P. De préférence, les groupes Cp^1 et Cp^2 contiennent au moins 9 atomes de carbone.

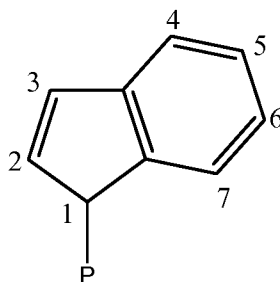
A titre de groupes cyclopentadiényles, fluorényles et indényles substitués utiles aux besoins de l'invention, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone tel que le méthyle ou par des radicaux aryles ayant de préférence 6 à 12 atomes de carbone tel que le phényle. 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.

Dans la présente demande, dans le cas du groupe cyclopentadiényle, 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 comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



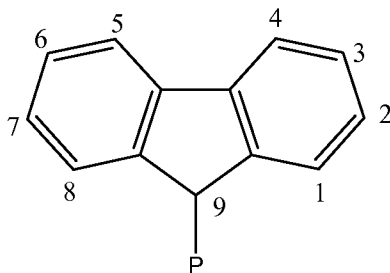
A titre de groupe cyclopentadiényle substitué au moins en position 2 et 5, on peut citer plus particulièrement le groupe 2,3,4,5-tétraméthylcyclopentadiényle, également appelé tétraméthylcyclopentadiényle.

Dans le cas du groupe indényle, 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 comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



A titre de groupes indényles substitués au moins en position 2, on peut citer plus particulièrement le 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle.

A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer plus particulièrement les groupes 2,7-ditertiobutyle-fluorényle et 3,6-ditertiobutyle-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.



Selon un mode réalisation de l'invention, Cp^1 représente un groupe indényle substitué au moins en position 2, de préférence par un méthyle ou un phényle tel que 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle

Selon un autre mode réalisation de l'invention, Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle substitué au moins en position 2 et 5, de préférence par un méthyle tel que le tétraméthylcyclopentadiényle.

Lorsque Cp^1 représente un groupe fluorényle non substitué, il est rappelé que selon l'invention Cp^2 est différent d'un groupe fluorényle non substitué. En d'autre terme, Cp^2 ne représente pas le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$. Mieux lorsque Cp^1 représente un groupe fluorényle non substitué, Cp^2 ne peut être ni un groupe fluorényle non substitué, ni un groupe fluorényle substitué.

Selon les modes réalisation particulier de l'invention dans lesquels Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle substitué au moins en position 2 et 5 tel que le tétraméthylcyclopentadiényle ou bien un groupe indényle substitué au moins en position 2 tel que 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle, Cp^2 représente de préférence un groupe fluorényle substitué ou non substitué, de manière plus préférentielle non substitué.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe indényle substitué au moins en position 2, de préférence par un méthyle ou le phényle tel que le 2-méthylindényle ou le 2-phénylindényle, de manière plus préférentielle par un méthyle tel que le 2-méthylindényle.

Les groupes amidures utiles en tant que ligand monovalent peuvent être de formule $N(SiR^3R^4R^5)$ avec R^3 , R^4 et R^5 , identiques ou différents, représentant un alkyle ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer tout particulièrement le groupe amidure $N(SiMe_3)_2$.

A titre de groupes alkyles utiles en tant que ligand monovalent, on peut citer ceux ayant 1 à 6 atomes de carbone, en particulier le groupe méthyle.

- 5 Les groupes silylalkyles utiles en tant que ligand monovalent peuvent être de formule $C(R^6)_n(SiR^7R^8R^9)_{(3-n)}$ avec R^6 représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, avec R^7 , R^8 et R^9 , identiques ou différents, représentant un alkyle ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone, tel que méthyle et avec n allant de 1 à 2. On peut citer tout particulièrement les groupes silylalkyles $CH(SiMe_3)_2$ ou CH_2SiMe_3 .

10

A titre de solvant complexant, on peut citer les éthers, de préférence le diéthyléther et le tétrahydrofuranne, de manière plus préférentielle le tétrahydrofuranne.

- 15 A titre de groupes alkyles R^1 et R^2 constituant le pont P, on peut citer ceux contenant 1 à 20 atomes de carbone. Conviennent tout particulièrement les ponts CR^1R^2 ou SiR^1R^2 dans lesquels les groupes alkyles R^1 et R^2 sont identiques, de préférence méthyle.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le symbole G représente de préférence Cl ou BH_4 .

20

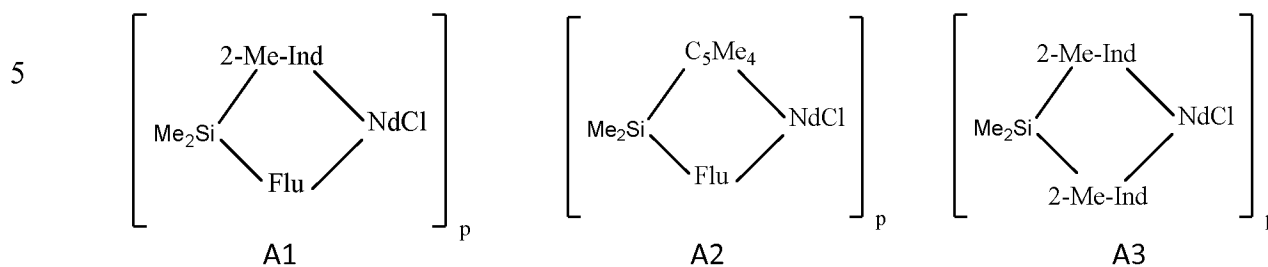
Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le symbole Met représente un atome de lanthanide dont le numéro atomique va de 57 à 71, de préférence un atome de néodyme (Nd).

- 25 Selon encore un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, x est égal à 0 ou 1.

Le métallocène peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène. Le métallocène
30 peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans les documents EP 1 092 731, WO 2007054223 et WO 2007054224, notamment par réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un sel de terre rare comme un halogénure ou un borohydrure de terre rare, dans un solvant adapté, tel un éther, comme le diéthyléther ou le tétrahydrofuranne ou tout autre solvant connu de
35 l'homme de l'art. Après réaction, le métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de l'homme de l'art, telles que la filtration ou la précipitation dans un second solvant. Le métallocène est au final séché et isolé sous forme solide.

- 40 De préférence, le métallocène est de formule A1, A2 ou A3, dans lesquelles le symbole 2-Me-Ind représente le groupe indényle substitué en position 2 par un méthyle ; C_5Me_4 représente le groupe tétraméthylcyclopentadiényle ; le symbole Flu représentant le groupe

fluorényle $C_{13}H_8$, p étant égal à 1 ou 2.



10

L'autre constituant essentiel du système catalytique conforme à l'invention est le co-catalyseur, un composé organométallique choisi dans le groupe constitué par les alkyl magnésiums, les alkyl lithiums, les réactifs de Grignard et les mélanges d'alkyl lithiums et d'alkyl aluminiums.

15

Le co-catalyseur est de préférence un alkyl magnésium, de manière plus préférentielle le butyloctylmagnésium.

20

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le rapport molaire du co-catalyseur sur le métal Met est de préférence compris dans un domaine allant de 1 à 100, de manière plus préférentielle est supérieur ou égal à 1 et inférieur à 10. La plage de valeurs allant de 1 à moins de 10 est notamment plus favorable pour l'obtention de copolymères de masses molaires élevées.

25

Typiquement, le système catalytique est préparé par réaction du métallocène avec le co-catalyseur. Cette étape correspond à l'activation, communément aussi appelée alkylation, du métallocène. Généralement, l'activation du métallocène a lieu en présence d'un solvant hydrocarboné, aliphatique ou aromatique. C'est pourquoi, le système catalytique comprend préférentiellement un solvant hydrocarboné, aliphatique tel que le cyclohexane ou le méthylcyclohexane, ou aromatique tel que le toluène. L'activation a généralement lieu à une

30

température allant de 20 à 80°C, pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes.

35

Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la préparation du système catalytique a lieu dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte. Typiquement, elle est conduite à partir de composés anhydres, y compris les solvants, et sous azote ou argon anhydre, de préférence sous agitation.

40

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'activation du métallocène est réalisée *in situ* dans le milieu de polymérisation qui contient le mélange monomère à polymériser, notamment le mélange monomère d'éthylène et d'un diène conjugué. On dit alors que le système catalytique est formé *in situ* dans le milieu de polymérisation. Pour une

copolymérisation en présence de solvant, l'activation du métallocène a lieu en présence du mélange monomère à polymériser et du solvant de polymérisation.

5 Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un copolymère qui comprend la copolymérisation d'un mélange de monomère d'éthylène et d'un diène conjugué en présence du système catalytique conforme à l'invention.

10 Le système catalytique conforme à l'invention peut être utilisé dans la copolymérisation d'un mélange de monomères d'éthylène et d'un diène conjugué, notamment 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange, de manière plus préférentielle le 1,3-butadiène. La polymérisation est conduite de préférence en solution, en continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène, le méthylcyclohexane, le cyclohexane.

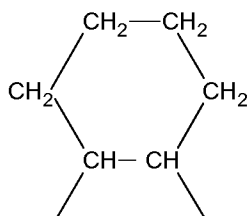
15 L'homme du métier ajuste les conditions de copolymérisation de manière à atteindre la microstructure et la macrostructure souhaitées du copolymère synthétisé. En particulier, il adapte les concentrations en chacun des réactifs (constituants du système catalytiques, monomères, stoppeur), selon le matériel (outils, réacteurs) utilisé pour conduire la
20 copolymérisation. Comme cela est connu de l'homme du métier, la copolymérisation ainsi que la manipulation des monomères, du système catalytique et du ou des solvants de polymérisation se font dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte. La température de copolymérisation varie généralement dans un domaine allant de -20 à 120°C, préférentiellement de 50 à 90°C. La copolymérisation peut être conduite sous une
25 pression, notamment variable, de préférence allant de 1 bar à 50 bars.

La copolymérisation peut être stoppée par ajout d'un composé portant un proton acide (stoppeur) ou par refroidissement du milieu de polymérisation. Le copolymère peut être
30 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.

Le procédé conforme à l'invention permet l'obtention de copolymères de masses moléculaires moyennes, M_n , relativement élevées, notamment supérieures à 30 000, plus
35 particulièrement supérieure ou égale à 50 000, voire supérieure ou égale à 200 000. Par exemple des copolymères ayant une M_n d'au moins 50 000 (c'est-à-dire supérieure ou égale à 50 000) peuvent être obtenus avec un rapport molaire (co-catalyseur / métal Met) inférieur ou égal à 5 ; ceux ayant une M_n d'au moins 200 000 (c'est-à-dire supérieure ou égale à 200 000) avec un rapport molaire (co-catalyseur / métal Met) inférieur ou égal à 2 et
40 sous une pression de polymérisation d'au moins 8 bars.

Les copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène susceptibles d'être obtenus par le procédé conforme à l'invention comportent des motifs 1,2-cyclohexanediyle et sont caractérisés par un taux molaire de motif 1,4-trans qui représente plus de 50% du 1,3-butadiène incorporé dans la chaîne copolymère. Autrement dit, plus de la moitié du 1,3-butadiène qui s'incorpore dans la chaîne copolymère s'incorpore sous la forme du motif 1,4-trans.

Le motif 1,2-cyclohexanediyle répond à la formule (II) suivante ; le motif vinyle à la formule $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$, le motif 1,4 à la formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Le motif 1,4-trans est le motif 1,4 dans sa configuration trans.



(II)

On appelle taux molaire d'incorporation du 1,3-butadiène dans la chaîne copolymère le ratio entre le nombre de moles de 1,3-butadiène inséré dans la chaîne copolymère sur la somme des moles de 1,3-butadiène et d'éthylène insérés dans la chaîne copolymère.

Les copolymères d'éthylène et de butadiène conformes à l'invention sont caractérisés par un taux molaire d'incorporation du 1,3-butadiène dans la chaîne copolymère allant de 11,5 à 35%, préférentiellement de 20 à 25%, sachant que 10 à 40%, de préférence 20 à 35% molaire du 1,3-butadiène incorporé sont sous la forme de motif vinyle et de motif 1,2-cyclohexanediyle.

De préférence, moins de 0.5% molaire du 1,3-butadiène incorporé sont sous la forme du motif 1,4-cis dans les copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène définis selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le motif 1,4-cis étant le motif 1,4 dans sa configuration cis.

Avantageusement, les copolymères selon l'invention présentent par ailleurs un indice de polydispersité (I_p) qui est inférieur à 3,5 et, encore plus avantageusement, inférieur ou égal à 2,5.

Les copolymères selon l'invention présentent de préférence une température de transition vitreuse T_g qui est inférieure à -10°C . Plus précisément, ces copolymères peuvent par exemple présenter une température T_g comprise entre -20°C et -50°C . Cette température T_g est mesurée dans la présente description par la technique de calorimétrie différentielle à balayage « DSC » (Differential Scanning Calorimetry). Plus précisément, ces analyses thermiques ont été effectuées sur un Calorimètre « SETARAM 131 ». Les échantillons ont

subi deux montées en température de -100° C à 100° C à la vitesse de 10° C/min. Les données de la seconde montée en température ont été utilisées pour déterminer les propriétés thermiques des polymères.

- 5 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

10

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

- 15 On a analysé l'ensemble des complexes métallocènes synthétisés ci-après par RMN ¹H dans le THF-d₈, la pyridine-d₅ ou le dichlorométhane-d₂ à la température de 22°C, en utilisant un spectromètre « BRUKER DRX 300 » à la fréquence de 300 MHz.

On a déterminé la microstructure de chaque copolymère obtenu dans ces exemples par les techniques de RMN ¹H et de RMN ¹³C (voir annexe 3).

20

II-1) Synthèse du métallocène de formule A1 : [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)(C₁₃H₈)NdCl]_p :

II-1.a) Synthèse du composé Me₂Si(2-Me-C₉H₆)(C₁₃H₉) :

- 25 1,07 g de Me₂Si(C₁₃H₈)Cl (4,1 mmol) sont dissous dans 50 ml d'éther diéthylique. Cette solution est ajoutée à une suspension contenant 0,53 g de [2-Me-C₉H₆][Li] (4,1 mmol) dans 25 ml d'Et₂O. Le mélange est agité pendant 12 heures à température ambiante, puis 2 heures à reflux. La suspension est ensuite filtrée et le filtrat est évaporé. Le solide obtenu est lavé à froid avec deux fois 15 ml d'heptane, puis séché sous vide. 1,07 g de poudre beige sont ainsi récupérés. Rendement = 72%.

30

RMN ¹H (dichlorométhane-d₂, 22°C) : δ = -0,42 ppm (s, 3H, Si(CH₃)₂), -0,44 ppm (s, 3H, Si(CH₃)₂), 2,23 ppm (s, 3H, CH₃-C₉H₆), 3,76 ppm (s, 1H, Si-CH de (2-(CH₃)-C₉H₆)), 4,26 ppm (s, 1H, Si-CH de (C₁₃H₉)), 7,3 à 7,9 ppm (m, 13H, protons aromatiques de C₉H₆ et C₁₃H₈).

II-1.b) Synthèse du composé Me₂Si(2-Me-C₉H₅)(C₁₃H₈)Li₂ :

- 35 1,0 g de Me₂Si(2-Me-C₉H₆)(C₁₃H₉) (2,8 mmol) sont dissous dans 50 ml d'éther diéthylique. La solution est refroidie à 0°C puis 3,5 ml de BuLi 1,6M sont coulés. Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 12 heures. Le solide est séparé de la solution par décantation puis séché sous vide. 0,6 g de poudre jaune sont ainsi isolés.

40

RMN ¹H (THF-d₈, 22°C) : δ = 0,80 ppm (s, 6H, Si(CH₃)₂), 2,48 ppm (s, 3H, (CH₃)-C₉H₅), 5,85 ppm (s, 1H, (CH₃)-C₉H₅), 6,4 à 7,9 ppm (m, protons aromatiques de C₉H₅ et C₁₃H₈).

II-1.c) Synthèse du métallocène de formule A1 : $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-C}_9\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{NdCl}]_p$.

0,6 g de $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-C}_9\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{Li}_2$ (0,8 mmol) sont dissous dans 20 ml de THF. Cette solution est coulée sur une solution contenant 0,31 g de $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ (0,8 mmol) puis le mélange est agité pendant 60 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé, puis le résidu est repris au toluène. Après filtration, évaporation du filtrat et séchage sous vide, 0,7 g de poudre verte sont recueillis. Le métallocène est sous forme monomère (p égal à 1) ou dimère (p égal à 2).

Analyses élémentaires : %C = 56,35 et %H = 5,87 (théorie : %C = 55,20 et %H = 5,02).

II-2) Synthèse du métallocène de formule A2 : $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{NdCl}]_p$:

II-2.a) Synthèse du composé $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_{13}\text{H}_9)$:

1,1 g de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ (4,2 mmol) sont dissous dans 20 ml de THF. La solution est refroidie à -78°C . Une suspension contenant 1 équivalent de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Li}$ dans 20 ml de THF est alors coulée. Après retour à température ambiante, le mélange est agité pendant 15 heures. Le solvant est évaporé puis le résidu est repris avec 50 ml d'heptane. Après filtration et élimination d'un sel, le filtrat est évaporé, conduisant à 1,1 g d'huile jaune.

Rendement = 75%.

RMN ^1H (dichlorométhane- d_2) : δ = -0,36 ppm (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,80 ppm (s, 6H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}$), 1,95 ppm (s, 6H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}$), 3,19 ppm (s, 1H, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$), 4,12 ppm (s, 1H, Si-CH de C_{13}H_8), 7,34 ppm (m, 4H, CH de C_{13}H_8), 7,56 ppm (d, JH-H = 7 Hz, 2H, CH de C_{13}H_8), 7,87 ppm (d, JH-H = 7 Hz, 2H, CH de C_{13}H_8).

II-2.b) Synthèse du composé $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})$:

1,1 g de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ (3,2 mmol) sont dissous dans 30 ml d'éther diéthylique. La solution est refroidie à 0°C . 4 ml de BuLi 1,6M (6,4 mmol) sont coulés lentement sur cette solution. La suspension obtenue est agitée pendant 20 heures à température ambiante. Le solide est alors séparé de la solution par décantation, puis lavé à froid avec deux fois 10 ml d' Et_2O . Après séchage sous vide, 1,15 g de poudre jaune sont récupérés. Rendement = 84%.

RMN ^1H (pyridine- d_5) : δ = 1,14 ppm (t, 6H, CH_3 de Et_2O), 1,35 ppm (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2,29 ppm (s, 6H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2,53 ppm (s, 6H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 3,38 ppm (q, 4H, CH_2 de Et_2O), 7,08 ppm (t, JH-H = 8 Hz, 2H, CH de C_{13}H_8), 7,34 ppm (t, JH-H = 8 Hz, 2H, CH de C_{13}H_8), 8,61 ppm (d, JH-H = 8 Hz, 2H, CH de C_{13}H_8), 8,74 ppm (d, JH-H = 8 Hz, 2H, CH de C_{13}H_8).

II-2.c) Synthèse du métallocène de formule A2 : $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{NdCl}]_p$

1,15 g de $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})$ (2,7 mmol) sont dissous dans 20 ml de THF. Cette solution est coulée à température ambiante sur une solution contenant 1,06 g de

NdCl₃(THF)₂ (2,7 mmol) dans 30 ml de THF. La solution rouge est agitée pendant 60 heures, puis le solvant est évaporé. Le résidu est alors repris au toluène. Après filtration, le toluène est évaporé conduisant à un résidu collant marron. Ce résidu est traité au toluène chaud (90°C), entraînant la précipitation d'une poudre vert vif qui est ensuite séchée sous vide. Le

5 métallocène est sous forme monomère (p égal à 1) ou dimère (p égal à 2).

RMN 1H (pyridine-d₅) à -10°C : δ = -5,70 ppm (br, 6H), 2,20 ppm (s, 2/3 toluène, C₆H₅-CH₃), 8,40 ppm (t, 2H, C₅(CH₃)₄), 9,90 ppm (br, 2H, C₅(CH₃)₄), 10,10 ppm (d, 2H, C₅(CH₃)₄), 10,40 ppm (br, 6H), 15,10 ppm (br, 6H), 15,60 ppm (br, 2H, C₅(CH₃)₄).

Analyses élémentaires : %C = 51,52 et %H = 5,47 (théorie pour

10 [{Me₂Si(C₅Me₄)(C₁₃H₈)}NdCl] + 2 LiCl + 2/3 toluène : %C = 51,54 ; %H = 4,72)

II-3) Synthèse du métallocène de formule A3 : [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂NdCl]_p :

15 II-3.a) Synthèse du composé Me₂Si(2-Me-C₉H₆)₂ :

1,71 g de [2-Me-C₉H₆][Li] (12,5 mmol) sont dissous dans 100 ml de THF. Cette solution est refroidie à -20°C, puis 0,81 g de Me₂SiCl₂ (6,25 mmol) sont ajoutés à la pipette. Après retour à température ambiante le mélange est agité pendant 12 heures. La solution est ensuite chauffée à 60°C puis le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est repris à

20 l'heptane. Après filtration et élimination d'un sel, le filtrat est évaporé, ce qui conduit à 1,90 g de solide jaune. Rendement = 95%.

II-3.b) Synthèse du composé Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂Li₂ :

1,90 g de Me₂Si(2-Me-C₉H₆)₂ (6 mmol) sont dissous dans 100 ml de toluène. La

25 solution est refroidie à -20°C puis 8,2 ml de BuLi 1,6M (13,2 mmol) sont ajoutés à la pipette. Après retour à température ambiante le mélange est agité pendant 12 heures à température ambiante, puis 2 heures à 80°C. Le solide est séparé de sa solution puis lavé à froid avec deux fois 30 ml d'heptane. Après séchage sous vide, 1,97 g de poudre jaune sont obtenus. Rendement = 100%.

30 RMN 1H (THF-d₈, 22°C) : 0,70 ppm (s, 6H, Si(CH₃)₂), 2,45 ppm (s, 6H, (2-(CH₃)-C₉H₅)), 5,85 ppm (s, 2H, CH de C₉H₅), 6,40 ppm (m, 4H, CH de C₉H₅), 7,17 ppm (m, 2H, CH de C₉H₅), 7,63 ppm (m, 2H, CH de C₉H₅).

II-3.c) Synthèse du métallocène de formule A3 [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂NdCl]_p

35 Une solution contenant 0,30 g de NdCl₃ (1,2 mmol) dans 35 ml de THF est portée au reflux pendant une nuit. Puis, 0,39 g de [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂Li₂] (1,2 mmol) sont dissous dans 35 ml de THF et ajoutés à température ambiante sur la solution précédente. Le mélange est alors chauffé à 60°C puis maintenu à cette température pendant 12 heures. Le solvant est évaporé et le produit extrait avec du toluène. Après filtration, évaporation sous vide du

40 solvant et séchage, 0,58 g de solide vert sont isolés. Le métallocène est sous forme monomère (p égal à 1) ou dimère (p égal à 2).

II-4) Synthèse d'un métallocène B « témoin » de l'état de la technique
[Me₂Si(C₁₃H₈)₂]NdCl :

On a coulé à température ambiante 1090 mg (2,8mmol) de Me₂SiFlu₂Li₂, dissous dans
5 50 ml de THF, sur une solution contenant 620 mg (2,5 mmol) de NdCl₃ dans 100 ml de THF
(la suspension de NdCl₃ a été préalablement chauffée à reflux pendant 12 heures). On a
porté le mélange au reflux pendant 12 heures, puis on a évaporé le solvant. On a extrait le
produit au toluène et l'on a éliminé un sel par filtration. On a obtenu 1390 mg (2,4 mmol) de
complexe brut après évaporation du filtrat, le chloro (μ-diméthylsilyl)bis(η⁵-fluorényl)
10 néodyme de formule [Me₂SiFlu₂]NdCl et de masse molaire M = 566,27 g/mol.

II-5) Essais de copolymérisation à basse pression (pression initiale = 4 bars):

On utilise chacun des métallocènes A1, A2, A3 et B en association avec du butyloctyl
magnésium (« BOMAG » en abrégé) à titre de co-catalyseur d'alkylation, pour la
15 copolymérisation de l'éthylène et du butadiène. On prépare les systèmes catalytiques en
procédant à une activation préalable du métallocène par le co-catalyseur « BOMAG », selon
un rapport molaire (co-catalyseur Mg / complexe Nd) étant égal à 5, la durée d'activation
étant de 15 minutes.

Les polymérisations se déroulent dans un réacteur en verre de 250 ml, dans 200 ml de
20 toluène à une température de 80° C et à une pression initiale de 4 bars. On introduit les
monomères dans le milieu sous la forme de mélanges gazeux à 10 % molaire et 20 % molaire
de butadiène. Après un temps t (min.) de réaction, la copolymérisation est stoppée par
refroidissement et dégazage du réacteur, puis le copolymère est obtenu par précipitation
dans du méthanol. Après séchage, on obtient une masse m (g) de copolymère.

25 Les résultats des différents essais sont reportés dans les tableaux I à III. Les valeurs
exprimées en Kg.mol⁻¹.h⁻¹ indiquent le nombre de grammes de copolymère obtenu par mole
de métallocène et par heure, constituant ainsi des indicateurs de l'activité catalytique. Les
masses molaires moyennes en nombre et la polydispersité sont déterminées selon la
30 méthode décrite dans l'annexe 1. La microstructure des copolymères, déterminée selon la
méthode décrite dans l'annexe 2, figure dans les tableaux IV et V.

Tableau I : Conditions de copolymérisation à 10% molaire

Essais	Métallocène	Masse de métallocène en mg	[Nd] $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[Mg] / [Nd]	Masse copolymère en g	Durée en min.
EX1	A1	20,8	198	5	6,3	60
EX2	A2	19	182	5	9,5	60
EX3	A3	na	na	na	na	na
C-EX1	B (témoin)	35	183	20	5,8	90

Tableau II : Conditions de copolymérisation à 20% molaire

Essais	Métallocène	Masse de métallocène en mg	[Nd] $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[Mg] / [Nd]	Masse copolymère en g	Durée en min.
EX4	A1	22,6	218	5	5,4	60
EX5	A2	21	201	5	7,1	60
EX6	A3	21,4	195	5	5,2	60
C-EX2	B (témoin)	35	183	20	13,2	180

Tableau III : Activités des métallocènes et macrostructure des copolymères

Essais	%mol de Butadiene Alimentation	Activité en $\text{kg.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Mn en g.mol^{-1}	Ip
EX1	10	161	18 600°	2,10
EX2	10	203	15 200	1,80
EX3	10	na	na	na
EX4	20	127	11 900	1,60
EX5	20	132	12 750	1,60
EX6	20	122	6 400	1,80
C-EX1(témoin)	10	90	4 500	1,60
C-EX2	20	70	7 800	1,50

Tableau IV : Caractérisation par RMN ^{13}C de la microstructure des copolymères

Essais	% molaire unités butadiène	% molaire motifs 1,4-trans	% molaire motifs 1,2	% molaire motifs 1,2- cyclohexanediyle
EX1	12,1	66,3	12	21,7
EX2	11,7	68,2	12,2	19,6
EX3	na	na	na	na
EX4	34,6	69,7	20,7	9,6
EX5	28,2	67	21,3	11,7
EX6	28,4	85,9	7,2	6,9
C-EX1	6,0	21,5	21,2	57,2
C-EX2	11,0	24,6	21,8	53,5

5

Tableau V : Caractérisation par RMN ^{13}C de la microstructure des copolymères

Essais	% molaire unités butadiène	% molaire motifs 1,2 et 1,2- cyclohexanediyle
EX1	12,1	33,7
EX2	11,7	31,8
EX3	na*	na*
EX4	34,6	30,3
EX5	28,2	33,0
EX6	28,4	14,1
C-EX1	6,0	78,4
C-EX2	11,0	75,3

na : non analysé

10

ANNEXE1:**Analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique des copolymères :**

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

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

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

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

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

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

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

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

On a déterminé les masses molaires moyennes en nombre, ainsi que I_p par calibration relative en utilisant des étalons polystyrène certifiés par « Polymer Laboratories ».

ANNEXE 2**Détermination par RMN ^1H et ^{13}C de la microstructure des unités butadiène insérées dans les copolymères d'éthylène et de butadiène.**

5 L'analyse spectroscopique RMN haute résolution a été réalisée avec un spectromètre de dénomination Bruker DRX 400 à des fréquences de 400 MHz pour l'observation du ^1H et 100.6 MHz pour l'observation du ^{13}C . Les spectres 1D ont été obtenus avec une sonde 5-mm QNP à la température 363K. Pour les spectres 2D, une sonde large bande avec un gradient de champ suivant l'axe z a été utilisée. Les corrélations ^1H - ^1H ont été déterminées avec une
10 séquence COSY-GS et les corrélations ^1H - ^{13}C avec les séquences HMQC-GS et HMBC-GS. Un mélange de tétrachloroéthylène (TCE) et perdeutérobenzene (C_6D_6) (rapport 2/1 en volume) a été utilisé comme solvant. Les concentrations de polymère pour l'analyse sont comprises entre 10 et 15% (w/w). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm en prenant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS) ; en l'absence de TMS la résonance du
15 polyéthylène ("PE" à $\delta = 30.06$ ppm) est utilisée en tant que référence interne.

NOTATIONS

20 Dans l'ensemble des schémas et des tableaux de cette annexe, les symboles suivants ont été utilisés :

T : unité butadiène ou isoprène insérée en 1,4-*trans*,
C : unité butadiène ou isoprène insérée en 1,4-*cis*,
L : unité butadiène insérée en 1,4-*cis* ou *trans*,
25 V : unité butadiène insérée en 1,2 (vinyle),
E : unité éthylène,
B : unité butadiène (sans distinction de microstructure),
Cy-1,2-T : motif 1,2-*trans*-cyclohexane,
Cy-1,2-C : motif 1,2-*cis*-cyclohexane,
30 Cy-1,4 : motif 1,4-cyclohexane.

En ce qui concerne l'attribution des signaux découlant des unités butadiène 1,2 (V) et 1,4-*trans* (T) et des unités 1,2-*trans*-cyclohexane (Cy-1,2-T), il faudra se reporter à l'article
« Investigation of Ethylene/Butadiene Copolymers Microstructure by ^1H and ^{13}C NMR » :
35 M.F. Llauro, C. Monnet, F. Barbotin, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson, *Macromolecules* **2001**, 34, 6304.

Schéma 1 : notations employées pour désigner les différents carbones d'une unité 1,2-cyclohexane sous forme isolée dans la chaîne de copolymère.

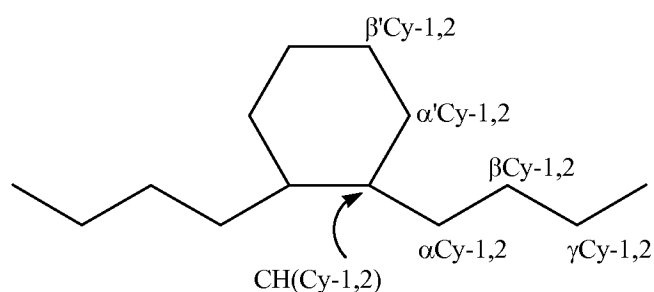


Tableau 1 : déplacements chimiques des carbones relatifs
aux motifs 1,2-*trans*-cyclohexane

Type de carbone	δ (ppm)
α Cy-1,2-T	33,96
β Cy-1,2-T	27,00
γ Cy-1,2-T	30,59
α' Cy-1,2-T	32,26
β' Cy-1,2-T	26,66
(CH)Cy-1,2-T	42,01

Tableau 2 : déplacements chimiques des carbones relatifs
aux motifs 1,2-*cis*-cyclohexane

Type de carbone	δ (ppm)
α Cy-1,2-C	28,14
β Cy-1,2-C	29,25
γ Cy-1,2-C	
α' Cy-1,2-C	30,50
β' Cy-1,2-C	24,22
(CH)Cy-1,2-C	39,67

Schéma 2 : notations employées pour désigner les différents carbones d'une unité 1,4-cyclohexane sous forme isolée dans la chaîne de copolymère.

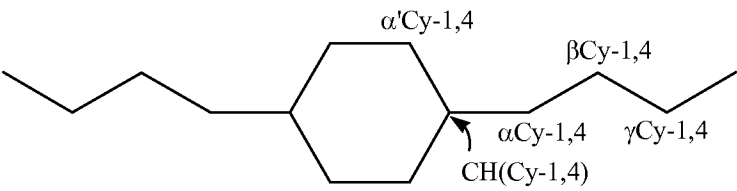


Tableau 3 : déplacements chimiques des carbones relatifs aux motifs 1,4-cyclohexane

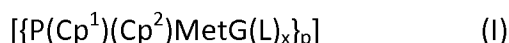
Type de carbone	δ (ppm)
α Cy-1,4	37,90
β Cy-1,4	27,30
γ Cy-1,4	30.40
α' Cy-1,4	33,90
(CH)Cy-1,4	38,40

REVENDEICATIONS

5 1. Système catalytique à base au moins :

- d'un métallocène de formule (I)
- d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur choisi dans le groupe constitué par les alkyl magnésiums, les alkyl lithiums, les réactifs de Grignard et les mélanges d'alkyl lithiums et d'alkyl aluminiums,

10



15

- Met étant un atome de terre rare,
- le symbole G représentant un atome d'halogène choisi parmi le chlore, l'iode et le brome, ou un ligand monovalent choisi parmi le groupe borohydrure BH_4 , les groupes amidures, les groupes alkyles et les groupes silylalkyles,
- L représentant une molécule d'un solvant complexant,
- x, nombre entier ou non, étant supérieur ou égal à 0
- p, nombre entier, étant égal à 1 ou 2,
- Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles substitués au moins en position 2 et 5, les groupes fluorényles substitués, le groupe fluorényle non substitué et les groupes indényles substitués au moins en position 2,
- les substituants en position 2 et 5 des groupes cyclopentadiényles et le substituant en position 2 des groupes indényles étant alkyles ou aryles,
- P étant un groupe pontant Cp^1 et Cp^2 , et répondant à la formule MR^1R^2 , avec M représentant un atome de Si ou de C, et avec R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle,
- à la condition que si Cp^1 est un groupe fluorényle non substitué, Cp^2 est différent d'un groupe fluorényle non substitué, de préférence différent d'un groupe fluorényle non substitué et d'un groupe fluorényle substitué.

20

25

30

2. Système catalytique selon la revendication 1 dans lequel les groupes Cp^1 et Cp^2 contiennent au moins 9 atomes de carbone.

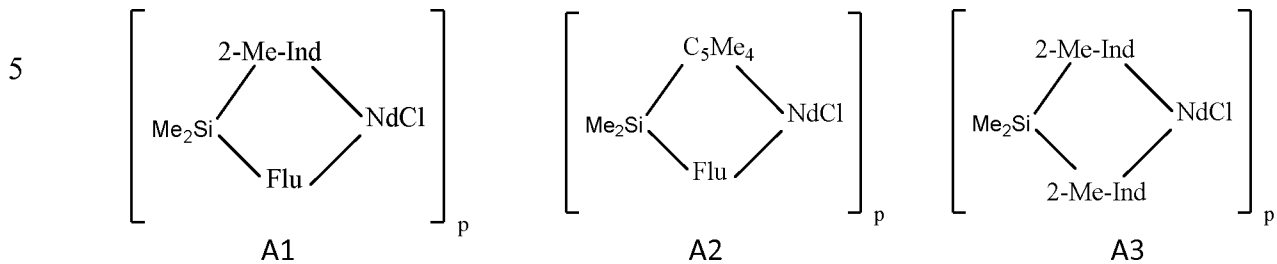
35

3. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel les alkyles et aryles, substituants en position 2 et 5 des groupes cyclopentadiényles et substituants en position 2 des groupes indényles, contiennent respectivement 1 à 6 atomes de carbone et 6 à 12 atomes de carbone, de préférence sont méthyle et phényle respectivement.

40

4. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le groupe cyclopentadiényle substitué au moins en position 2 et 5 est le 2,3,4,5-tétraméthylcyclopentadiényle.
- 5 5. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le groupe indényle substitué au moins en position 2 est le 2-méthylindényle ou le 2-phénylindényle.
6. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel G
10 représente l'atome de chlore ou le groupe borohydrure.
7. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel L représente une molécule d'éther, de préférence de tétrahydrofurane.
- 15 8. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel P représente le groupe SiMe_2 ou CMe_2 .
9. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel Met est un atome de lanthanide Ln dont le numéro atomique va de 57 à 71.
20
10. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel Met est un atome de néodyme.
11. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel x est
25 égal à 0 ou 1.
12. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel Cp^1 représente un groupe indényle substitué au moins en position 2.
- 30 13. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle substitué au moins en position 2 et 5, de préférence par un méthyle.
14. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 12 à 13 dans lequel Cp^2
35 représente un groupe fluorényle substitué ou non substitué, de préférence non substitué.
15. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel Cp^1 et
40 Cp^2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe indényle substitué au moins en position 2, de préférence par un méthyle ou un phényle, de manière plus préférentielle par un méthyle.

16. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel le métallocène est de formule A1, A2 ou A3 :



le symbole 2-Me-Ind représentant le groupe indényle substitué en position 2 par un méthyle ; C_5Me_4 représentant le groupe tétraméthylcyclopentadiényle ; le symbole Flu représentant le groupe fluorényle C_{13}H_8 , p étant égal à 1 ou 2.

15 17. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel le co-catalyseur est un alkyl magnésium, de préférence le butyloctylmagnésium.

18. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 qui comprend en outre un solvant hydrocarboné.

20

19. Métallocène de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20. Procédé de préparation d'un copolymère d'éthylène et d'un diène conjugué qui comprend la copolymérisation d'un mélange de monomères d'éthylène et d'un diène conjugué, caractérisé en ce que la copolymérisation a lieu en présence du système catalytique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18.

25

21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel le diène conjugué est le 1,3-butadiène.

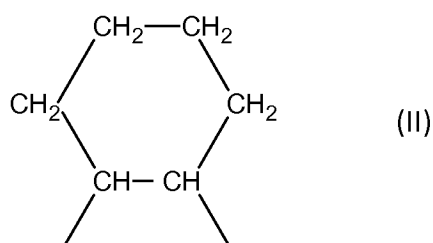
30 22. Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène comportant des motifs 1,2-cyclohexanediyle et des motifs 1,4-trans susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que :

- le taux molaire de motif 1,4-trans représente plus de 50% du 1,3-butadiène incorporé dans la chaîne copolymère,
 - le taux molaire d'incorporation du 1,3-butadiène dans la chaîne copolymère va de 11,5 à 35%, sachant que 10 à 40%, de préférence 20 à 35% molaire du 1,3-butadiène incorporé sont sous la forme de motif vinyle et de motif 1,2-cyclohexanediyle,
- le motif 1,4-trans étant le motif 1,4 de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ dans sa configuration trans ; le motif 1,2-cyclohexanediyle étant de formule (II).

35

40

27



23. Copolymère selon la revendication 22 dans lequel le taux molaire d'incorporation du 1,3-butadiène dans la chaîne copolymère va de 20 à 25% molaire.

24. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 23 dans lequel moins de 0.5% molaire du 1,3-butadiène incorporé sont sous la forme du motif 1,4-cis, le motif 1,4-cis étant le motif 1,4 dans sa configuration cis.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J31/22 C08F210/02 C08F236/06
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J 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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>JAE-SANG RYU ET AL: "Organolathanide-Catalyzed Regioselective Intermolecular Hydroamination of Alkenes, Alkynes, Vinylarenes, Di- and Trivinylarenes, and Methylenecyclopropanes. Scope and Mechanistic Comparison to Intramolecular Cyclohydroaminations", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 125, no. 41, 1 October 2003 (2003-10-01), pages 12584-12605, XP055280082, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja035867m Schème 1, page 12592 abstract</p> <p>----- -/--</p>	19



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

27 January 2017

Date of mailing of the international search report

09/02/2017

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

Bork, Ana-Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/079200

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MIN HYUNG LEE ET AL: "The First Fluorenyl ansa -Yttrocene Complexes: Synthesis, Structures, and Polymerization of Methyl Methacrylate", ORGANOMETALLICS, vol. 18, no. 24, 1 November 1999 (1999-11-01), pages 5124-5129, XP055280251, US ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om990471y Schème 1, composé 4 abstract -----	19
X	WO 01/72852 A1 (ROEHM GMBH [DE]; ANWANDER REINER [DE]; GOERLITZER HANS W [DE]; HERRMAN) 4 October 2001 (2001-10-04) page 17, last paragraph; examples 5, 15-18 -----	19
A	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 April 2004 (2004-04-29) page 4, paragraph 2 - page 6, last paragraph page 10, last paragraph - page 11, last line; table 1 page 13; claims 11-23; table 3 -----	1-24
A	EP 1 092 731 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA [FR]) 18 April 2001 (2001-04-18) paragraphs [0012] - [0035] claims 1-31; examples 2,4 -----	1-24
A	WO 2007/054223 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 18 May 2007 (2007-05-18) page 7, line 4 - page 9, line 2 page 12, line 1 - page 13, line 25; table 3 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0172852	A1	04-10-2001	AU 4833201 A 08-10-2001
		DE 10010513 A1 13-09-2001	
		WO 0172852 A1 04-10-2001	

WO 2004035639	A1	29-04-2004	AU 2003286138 A1 04-05-2004
		BR 0315380 A 23-08-2005	
		CA 2502345 A1 29-04-2004	
		CN 1711292 A 21-12-2005	
		CN 101045770 A 03-10-2007	
		EP 1554321 A1 20-07-2005	
		JP 5301073 B2 25-09-2013	
		JP 2006503141 A 26-01-2006	
		KR 20050101157 A 20-10-2005	
		RU 2312870 C2 20-12-2007	
		US 2005239639 A1 27-10-2005	
		WO 2004035639 A1 29-04-2004	

EP 1092731	A1	18-04-2001	AT 537196 T 15-12-2011
		BR 0004778 A 29-05-2001	
		CA 2321362 A1 12-04-2001	
		CN 1310188 A 29-08-2001	
		EP 1092731 A1 18-04-2001	
		EP 1829901 A2 05-09-2007	
		FR 2799468 A1 13-04-2001	
		JP 4806784 B2 02-11-2011	
		JP 2001294607 A 23-10-2001	
		KR 20010050962 A 25-06-2001	
		US 6569799 B1 27-05-2003	
		US 2003004287 A1 02-01-2003	

WO 2007054223	A2	18-05-2007	BR PI0618487 A2 30-08-2011
		CN 101341163 A 07-01-2009	
		EP 1957506 A2 20-08-2008	
		FR 2893029 A1 11-05-2007	
		JP 5538721 B2 02-07-2014	
		JP 2009514911 A 09-04-2009	
		KR 20080081269 A 09-09-2008	
		US 2009182104 A1 16-07-2009	
		US 2012142905 A1 07-06-2012	
		WO 2007054223 A2 18-05-2007	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/079200

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J31/22 C08F210/02 C08F236/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J 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, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JAE-SANG RYU ET AL: "Organolathanide-Catalyzed Regioselective Intermolecular Hydroamination of Alkenes, Alkynes, Vinylarenes, Di- and Trivinylarenes, and Methylenecyclopropanes. Scope and Mechanistic Comparison to Intramolecular Cyclohydroaminations", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 125, no. 41, 1 octobre 2003 (2003-10-01), pages 12584-12605, XP055280082, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja035867m Schème 1, page 12592 abrégé ----- -/--	19
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 janvier 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/02/2017
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 Bork, Ana-Maria

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MIN HYUNG LEE ET AL: "The First Fluorenyl ansa -Yttrocene Complexes: Synthesis, Structures, and Polymerization of Methyl Methacrylate", ORGANOMETALLICS, vol. 18, no. 24, 1 novembre 1999 (1999-11-01), pages 5124-5129, XP055280251, US ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om990471y Schème 1, composé 4 abrégé -----	19
X	WO 01/72852 A1 (ROEHM GMBH [DE]; ANWANDER REINER [DE]; GOERLITZER HANS W [DE]; HERRMAN) 4 octobre 2001 (2001-10-04) page 17, dernier alinéa; exemples 5, 15-18 -----	19
A	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 avril 2004 (2004-04-29) page 4, alinéa 2 - page 6, dernier alinéa page 10, dernier alinéa - page 11, dernière ligne; tableau 1 page 13; revendications 11-23; tableau 3 -----	1-24
A	EP 1 092 731 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA [FR]) 18 avril 2001 (2001-04-18) alinéas [0012] - [0035] revendications 1-31; exemples 2,4 -----	1-24
A	WO 2007/054223 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 18 mai 2007 (2007-05-18) page 7, ligne 4 - page 9, ligne 2 page 12, ligne 1 - page 13, ligne 25; tableau 3 -----	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/079200

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0172852	A1	04-10-2001	AU 4833201 A	08-10-2001
			DE 10010513 A1	13-09-2001
			WO 0172852 A1	04-10-2001

WO 2004035639	A1	29-04-2004	AU 2003286138 A1	04-05-2004
			BR 0315380 A	23-08-2005
			CA 2502345 A1	29-04-2004
			CN 1711292 A	21-12-2005
			CN 101045770 A	03-10-2007
			EP 1554321 A1	20-07-2005
			JP 5301073 B2	25-09-2013
			JP 2006503141 A	26-01-2006
			KR 20050101157 A	20-10-2005
			RU 2312870 C2	20-12-2007
			US 2005239639 A1	27-10-2005
			WO 2004035639 A1	29-04-2004

EP 1092731	A1	18-04-2001	AT 537196 T	15-12-2011
			BR 0004778 A	29-05-2001
			CA 2321362 A1	12-04-2001
			CN 1310188 A	29-08-2001
			EP 1092731 A1	18-04-2001
			EP 1829901 A2	05-09-2007
			FR 2799468 A1	13-04-2001
			JP 4806784 B2	02-11-2011
			JP 2001294607 A	23-10-2001
			KR 20010050962 A	25-06-2001
			US 6569799 B1	27-05-2003
			US 2003004287 A1	02-01-2003

WO 2007054223	A2	18-05-2007	BR PI0618487 A2	30-08-2011
			CN 101341163 A	07-01-2009
			EP 1957506 A2	20-08-2008
			FR 2893029 A1	11-05-2007
			JP 5538721 B2	02-07-2014
			JP 2009514911 A	09-04-2009
			KR 20080081269 A	09-09-2008
			US 2009182104 A1	16-07-2009
			US 2012142905 A1	07-06-2012
			WO 2007054223 A2	18-05-2007
