Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2886105 A1 2015/09/25

(21) 2 886 105

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) **Date de dépôt/Filing Date:** 2015/03/23

(41) **Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.:** 2015/09/25

(30) **Priorité/Priority:** 2014/03/25 (FR14 52 517)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** ***B01J 23/26*** (2006.01),
B01J 27/08 (2006.01), ***B01J 31/12*** (2006.01),
B01J 31/26 (2006.01), ***C07C 2/22*** (2006.01)

(71) **Demandeur/Applicant:**
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**
MAGNA, LIONEL, FR;
DROCHON, SEBASTIEN, FR;
OLIVIER-BOURBIGOU, HELENE, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : NOUVELLE COMPOSITION CATALYTIQUE ET PROCEDE POUR L'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE EN HEXENE-1**
(54) **Title: NEW CATALYTIC COMPOSITION AND PROCESS FOR THE OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE INTO 1-HEXENE**

(57) **Abrégé/Abstract:**
On décrit une composition comprenant au moins un composé du chrome, au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs entières 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10, et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stoechiométrie par rapport à l'élément M.

ABRÉGÉ DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

On décrit une composition comprenant au moins un composé du chrome, au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs entières 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10, et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

NOUVELLE COMPOSITION CATALYTIQUE ET PROCÉDÉ POUR L'OLIGOMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE EN HEXÈNE-1

La présente invention concerne une nouvelle composition comprenant au moins un composé de chrome, au moins un composé aryloxy d'un élément M et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther et son procédé de préparation. L'invention concerne également l'utilisation de ladite composition dans un procédé de trimérisation de l'éthylène en hexène-1.

Un autre aspect de l'invention concerne une composition intermédiaire comprenant au moins un composé aryloxy d'un élément M et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther et son procédé de préparation.

L'hexène-1 joue un rôle très important en tant qu'intermédiaire réactionnel dans l'industrie chimique et pétrochimique. Son utilisation principale est la production de diverses qualités de polyéthylène dans lequel il est engagé en tant que co-monomère. Ce composé est aujourd'hui principalement obtenu par oligomérisation de l'éthylène. Les systèmes capables de trimériser sélectivement l'éthylène en hexene-1 sont aujourd'hui essentiellement à base de chrome (D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321). Parmi les systèmes connus pour conduire à la production sélective d'hexène-1, on peut citer les systèmes décrits, par exemple dans les brevets US-A-5 198 563, US-A-5 288 823, US-A-5 382 738, EP-A-608 447, EP-A-611 743, EP-A-614 865. Ces catalyseurs sont préparés à partir d'un sel de chrome et d'un amidure métallique, un pyrrolure en particulier. D'autres catalyseurs font intervenir un aluminoxane et un complexe du chrome en association avec des ligands phosphorés tel que décrit par exemple dans le brevet US-A-5 550 305.

Le brevet FR-B-2 802 833 décrit notamment une composition catalytique obtenue par mélange d'au moins un composé du chrome avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 à 2, et avec au moins un

composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m}, dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes.

Dans la pratique industrielle d'un procédé de pétrochimie en mode continu, la solution catalytique est injectée en même temps que l'éthylène dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recirculation extérieure, et maintenu à la température souhaitée. On peut aussi injecter séparément les composants du catalyseur dans le milieu réactionnel, comme par exemple le produit d'interaction du composé du chrome avec le composé aryloxy de l'élément M d'une part, et le composé d'aluminium hydrocarbyle d'autre part. Dans ce cas se pose le problème de la stabilité des composants mis en œuvre notamment celle du composé aryloxy de l'élément M ou encore celle du produit de l'interaction du composé du chrome avec le composé aryloxy de l'élément M. Il faut veiller en particulier à ce que ces formulations ne se dégradent pas (précipitation, formation de gel ...) avant ou durant leur utilisation dans le procédé.

De manière surprenante, il a maintenant été trouvé qu'une composition comprenant au moins un composé de chrome, au moins un composé aryloxy d'un élément M et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M présentait une stabilité améliorée tout en conservant une bonne activité et une bonne sélectivité lorsqu'elle est utilisée dans la réaction de trimérisation de l'éthylène.

Il a également été trouvé que la composition intermédiaire comprenant au moins un composé aryloxy d'un élément M et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M présentait une stabilité améliorée.

Description détaillée de l'invention

L'invention concerne une composition comprenant :

- au moins un composé du chrome,
- au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de préférence le magnésium, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence y égale à 1 ou 2 ou 3 ou 4 ;
- et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

L'invention concerne également une composition intermédiaire comprenant :

- au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de préférence le magnésium, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence y égale à 1 ou 2 ou 3 ou 4 ;
- et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

La composition selon l'invention comprend donc, outre les composants de la composition intermédiaire, au moins un composé du chrome.

Par souci de clarté, on entendra par « composition » dans la suite du texte, la composition selon l'invention comprenant au moins un composé du chrome, par opposition à la « composition intermédiaire » qui ne comprend pas de composé de chrome.

L'invention concerne également le procédé de préparation de ladite composition.

Dans un premier mode de réalisation, ledit procédé de préparation de ladite composition comprend le mélange d' :

- au moins un composé du chrome,
- au moins un composé MX_2 d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- au moins un dérivé ROH dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone,
- et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

Dans un deuxième mode de réalisation, la composition selon l'invention peut également être avantageusement préparée par ajout d'au moins un composé du chrome à la composition intermédiaire telle que décrite ci-avant.

Dans le cas où la composition selon l'invention comprend en outre un composé d'aluminium, le procédé de préparation de cette dernière peut comprendre que ce soit pour le premier ou le deuxième mode de réalisation décrit ci-dessus, l'ajout au moins un composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes pris seuls ou en mélanges.

Le procédé de préparation peut éventuellement être réalisé en présence d'un solvant.

L'invention concerne également le procédé de préparation de ladite composition intermédiaire comprenant le mélange:

- d'au moins un composé MX_2 d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- d'au moins un dérivé ROH dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone,
- et d'au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

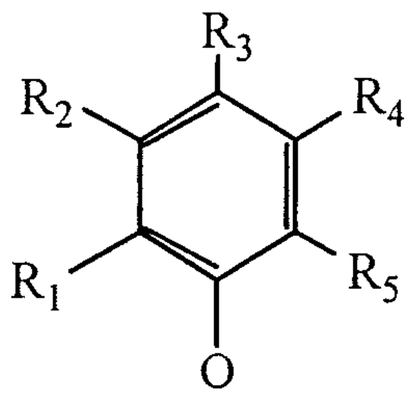
L'ordre de mélange du composé MX_2, du dérivé ROH et de l'additif n'est pas critique, ce mélange pouvant optionnellement être réalisé dans un solvant.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le demandeur considère que l'interaction d'un composé MX_2 d'un élément M défini selon l'invention et d'au moins un dérivé ROH défini selon l'invention aboutit à la formation d' au moins un composé polymérique de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans lequel M est choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10.

Le composé de chrome présent dans la composition selon l'invention peut comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents choisis dans le groupe formé par les halogénures, les carboxylates, les acétylacétonates, les anions alcoxy et aryloxy. Le composé du chrome peut être un sel de chrome(II) ou de chrome(III), mais aussi un sel de degré d'oxydation différent pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents tels que par exemple des halogénures, des carboxylates, des acétylacétonates, des anions alcoxy ou aryloxy. Les composés du chrome utilisés de préférence dans l'invention sont les composés du chrome(III) car ils sont plus accessibles, mais un composé du chrome(I) ou du chrome(II) peut aussi convenir.

Dans la composition selon l'invention et la composition intermédiaire selon l'invention, X est avantageusement un halogène (chlore ou brome) ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, ou aralkyle, aryle ou cycloalkyle substitué, de préférence un reste hydrocarbyle de 2 à 10 atomes de carbone.

Dans la composition selon l'invention et la composition intermédiaire selon l'invention, le radical aryloxy RO du dérivé alcool ROH a de préférence pour formule générale :



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical hydrocarbyle, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, ou aralkyle, aryle ou cycloalkyle substitué, comprenant de préférence de 1 à 16 atomes de carbone, et plus particulièrement de 1 à 10 atomes de carbone. A titre d'exemples et sans que la liste soit limitative, R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5 peuvent être un radical méthyl, éthyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, tert-butyl, cyclohexyl, benzyl, phényl, 2-méthylphényl, 2,6-diméthylphényl, 2,4,6-triméthylphényl, ou 2-méthyl-2-phénylprop-1-yl.

Parmi les radicaux aryloxy préférés, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs : le 4-phénylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 2,3,5,6-tétraphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditertbutyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy et le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy. Les deux radicaux aryloxy peuvent être portés par une même molécule, comme par exemple le radical biphénoxy, le binaphtoxy ou le 1,8-naphtalène-dioxy, substitués ou non par des radicaux alkyl, aryl, ou halogénure. De préférence, le

radical aryloxy RO est le 2,6-diphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy ou le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy.

L'additif tel que décrit dans la composition selon l'invention et la composition intermédiaire selon l'invention est choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non. Il est choisi de préférence parmi l'éther diéthylique, l'éther dibutylique, le diisopropyléther, le 2-méthoxy-2-méthylpropane, 2-methoxy-2-méthylbutane, le 2,5-dihydrofurane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxytétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 3-méthyltétrahydrofurane, le 2,3-dihydropyrane, le tétrahydropyrane, le 1,3-dioxolane, le 1,3-dioxane, le 1,4-dioxane, le diméthoxyéthane, di(2-méthoxyéthyl)éther et le benzofurane, pris seuls ou en mélange. De préférence, l'additif est l'éther dibutylique.

Dans un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprenant le composé du chrome peut comprendre en outre au moins un composé d'aluminium (encore appelé co-catalyseur) choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m}, dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes, pris seuls ou en mélange. Lorsque au moins un composé du chrome est présent dans la composition, le rapport molaire entre le composé d'aluminium et le composé chrome (Al/Cr) est avantageusement compris entre 1:1 et 35:1.

Les composés d'aluminium utilisés comme co-catalyseur sont choisis parmi les hydrocarbylaluminium - tris(hydrocarbyl)aluminiums, composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium - et les aluminoxanes. Les tris(hydrocarbyl)-aluminiums et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium sont représentés par la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle, de préférence alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome, de préférence un atome de chlore et m est

un nombre de 1 à 3. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs: le dichloro-éthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le chlorodiisobutylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le triiso-butylaluminium, le méthylaluminoxane. Le composé d'aluminium hydrocarbyle préféré est le triéthylaluminium.

La composition selon l'invention et la composition intermédiaire selon l'invention peuvent être en solution dans un solvant constitué par un hydrocarbure saturé comme l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, le butane, l'isobutane, par un hydrocarbure insaturé comme une monooléfine ou une dioléfine comportant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone, ou par un hydrocarbure aromatique tel que le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, purs ou en mélange. La concentration du chrome dans la solution peut varier de 1.10^{-8} à 2 mole/L, de préférence de 1.10^{-7} à 1 mole/L.

Les compositions selon l'invention comprenant du chrome présentent un rapport molaire entre l'élément M et le chrome (ratio M/Cr) avantageusement compris entre 1:1 et 30:1, de préférence entre 1:1 et 20:1.

Selon l'invention, on entend par quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M un rapport molaire entre l'additif de type éther et l'élément M (ratio éther/M) pouvant être compris entre 1 et 200, de préférence entre 1 et 100 et de manière encore plus préférée entre 1 et 60, voire entre 1 et 40.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de trimérisation de l'éthylène utilisant la composition selon l'invention.

Lors de la mise en œuvre du procédé de trimérisation, les différents constituants de la composition selon l'invention à savoir le composé du chrome, le composé aryloxy de l'élément M et l'additif tels que décrit dans l'invention, ainsi qu'un co-catalyseur éventuel peuvent être injectés dans le réacteur simultanément ou de manière séquentielle, séparément ou en mélange. Le procédé de trimérisation de

l'éthylène selon l'invention peut être mis en œuvre en mode continu ou en mode discontinu.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de trimérisation de l'éthylène selon l'invention est mis en œuvre en discontinu selon les étapes suivantes :

- on introduit dans un réacteur sous atmosphère d'éthylène la composition selon l'invention comprenant au moins un composé du chrome, au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10, et au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M,
- on introduit l'éthylène à la pression désirée,
- on ajuste la température à la valeur souhaitée,
- et on ajoute le composé d'aluminium précédemment décrit.

Le réacteur utilisé est avantageusement muni des dispositifs habituels d'agitation, de chauffage et de refroidissement. Avantageusement, le réacteur est préalablement purgé par des cycles vide/argon.

Le réacteur de trimérisation est avantageusement 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 de l'art, puis on soutire et on sépare les produits de la réaction et le solvant.

Dans un autre mode de réalisation particulier, le procédé de trimérisation de l'éthylène selon l'invention est mis en œuvre en continu par l'injection simultanée et de manière séparée :

- des constituants de la composition, c'est-à-dire :
  - au moins un composé du chrome,
  - au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10,
  - au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M,
  - d'au moins un composé d'aluminium tel que précédemment décrit ;
  - et de l'éthylène ;

dans un réacteur, l'ensemble du système étant maintenu à la température et la pression souhaitées.

Le réacteur utilisé est avantageusement agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recirculation extérieure.

L'éthylène est avantageusement introduit dans le réacteur 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 de l'art, puis les produits 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.

La réaction de trimérisation de l'éthylène peut être effectuée sous une pression totale de 0,5 à 15 MPa, de préférence de 1 à 8 MPa, et à une température de 20 à 180°C, de préférence de 50 à 160°C.

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

Exemples

Dans les exemples suivants, on notera "OPh" le radical 2-terbutyl-6-phényl phenoxy. L'acronyme "DBE" sera utilisé pour le dibutyléther. La formule "Cr(2-EH)$_3$" décrira le tris(2-éthylhexanoate) de chrome.

Exemple 1 (non-conforme) : Synthèse d'une solution de Mg(OPh)$_2$ à 0.3 mol/L dans un mélange cyclohexane/heptane (Solution A)

Dans un schlenk de 200 mL sous argon, on introduit 12.2 g de 2-terbutyl-6 phényl phénol (54 mmol) que l'on dilue dans 47 mL de cyclohexane. On additionne ensuite 22.5 g (27 mmol, 30.9 mL) d'une solution de butyl-octylmagnésium à 20% poids dans le n-heptane. Cette solution est agitée sous argon durant environ 1h. La solution obtenue est initialement homogène incolore. Après seulement 12h à 3°C, on observe la formation d'un précipité blanc qui matérialise l'absence de stabilité physique de cette formulation.

Exemple 2 (conforme) : Synthèse de la composition intermédiaire "Mg(OPh)$_2$ / DBE" (1/5 mol/mol) à 0.3 mol/L dans un mélange cyclohexane/heptane (Solution B)

Cette solution est préparée selon le protocole décrit dans l'exemple 1. On met en présence 12.2 g de 2-tert-butyl-6-phényl phénol (54 mmol), 17,6 g de dibutyl éther (135 mmol, 23 mL), 24 mL de cyclohexane et 22.5 g (27 mmol, 30.9 mL) d'une solution de butyl-octylmagnésium à 20% poids dans le n-heptane et on obtient une solution homogène incolore qui reste stable pendant plus de 12 mois à température ambiante comme à 3°C.

Exemple 3 (conforme) : Synthèse de la composition intermédiaire "Mg(OPh)$_2$ / DBE" (1/10 mol/mol) à 0.3 mol/L dans un mélange cyclohexane/heptane (Solution C)

Cette solution est préparée selon le protocole décrit dans l'exemple 1. On met en présence 12.2 g de 2-tert-butyl-6-phényl phénol (54 mmol), 35.1 g de dibutyl éther (270 mmol, 46 mL) et 22.5 g (27 mmol, 30.9 mL) d'une solution de butyl-octylmagnésium à 20% poids dans le n-heptane, et on obtient une solution

homogène incolore qui reste stable pendant plus de 12 mois à température ambiante comme à 3°C.

Exemple 4 (conforme) : Synthèse de la composition intermédiaire "$Mg(OPh)_2$ / DBE" (1/39 mol/mol) à 0.12 mol/L dans un mélange cyclohexane/heptane (Solution D)

Cette solution est préparée selon le protocole décrit dans l'exemple 1. On met en présence 4.7 g de 2-tert-butyl-6-phényl phénol (20.7 mmol), 52.9 g de dibutyl éther (406 mmol, 69.2 mL) et 8.6 g (10.4 mmol, 11.8 mL) d'une solution de butyl-octylmagnésium à 20% poids dans le n-heptane, on obtient une solution homogène incolore qui reste stable pendant plus de 12 mois à température ambiante comme à 3°C.

Exemple 5 (non conforme) : Synthèse d'une solution de "$Cr(2\text{-}EH)_3$ / $Mg(OPh)_2$" à 0.3 mol/L dans un mélange cyclohexane/heptane (Solution E)

Dans un schlenk de 200 mL sous argon, on introduit 13.6 g de 2-terbutyl-6 phényl phénol (60 mmol) que l'on dilue dans 33 mL de cyclohexane. On additionne ensuite 25 g (30 mmol, 34.3 mL) d'une solution de butyl-octylmagnésium à 20% poids dans le n-heptane. La solution est agitée sous argon à température ambiante durant 1h. Dans un deuxième schlenk de 200 mL, on introduit sous argon 19.5 g de $Cr(2\text{-}EH)_3$ à 8% poids de Chrome (30 mmol, 19.3 mL). On additionne sur ce composé la solution de $Mg(OPh)_2$ préalablement préparée. Après 2h d'agitation à température ambiante cette solution est homogène de couleur verte. On constate cependant après 12h à température ambiante, la formation d'un gel qui se dépose au fond du schlenk de préparation ce qui matérialise l'absence de stabilité physique de cette formulation.

Exemple 6 (conforme) : Synthèse de la composition "$Cr(2\text{-}EH)_3$ / $Mg(OPh)_2$ / DBE" (1/1/5 mol/mol/mol) à 0.3 mol/L dans un mélange cyclohexane/heptane (Solution F)

Dans un schlenk de 200 mL sous argon, on introduit 12.2 g de 2-terbutyl-6 phényl phénol (54 mmol), 17.6 g de dibutyl éther (135 mmol, 23 mL) ainsi que 6,5 mL de cyclohexane. On additionne ensuite 22.5 g (27 mmol, 30.9 mL) d'une solution de

butyl-octylmagnésium à 20% poids dans le n-heptane. La solution est agitée sous argon à température ambiante durant 1h. Dans un deuxième schlenk de 200 mL, on introduit sous argon 17.5 g d'une solution de $Cr(2\text{-}EH)_3$ à 8% poids de Chrome (soit 27 mmol, 17.4 mL). On additionne sur ce composé la solution de $Mg(OPh)_2$ préalablement préparée. On obtient ainsi une solution homogène de couleur verte qui reste stable pendant plus de 12 mois à température ambiante comme à 3°C.

Exemples 7-9 : Évaluation des performances catalytiques de la solution F

Les essais de trimérisation de l'éthylène présentés dans le tableau ci-dessous ont été réalisés dans un autoclave en acier inoxydable d'un volume utile de 250 mL, muni d'une double enveloppe permettant de réguler la température par circulation d'huile. Dans ce réacteur on introduit sous atmosphère d'éthylène et à température ambiante, 43 mL de cyclohexane ainsi que 3,4 mL d'une solution à 0,03 mol/L de chrome préparée directement à partir de la composition F (Solution F) et de cyclohexane. Une fois la température du réacteur portée à 140°C, on introduit sous pression d'éthylène 2,5 équivalents (par rapport au chrome) de triéthylaluminium (préalablement dilué dans du cyclohexane). La pression d'éthylène est maintenue à 3 MPa. Après 1h de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée et le réacteur est refroidi et dégazé, puis le gaz et le liquide, qui a été soutiré au moyen d'une seringue, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La composition des produits obtenus est donnée dans le tableau ci-après :

Ex.	Ratio molaire $Cr/Mg(OPh)_2$/DBE	Vieillisse-ment	Activité (g/gCr/h)	Sel. C4 (% pds)	Sel. C6 (% pds)	Sel. C8 (% pds)	Sel. C10 (% pds)	Sel. Cires (% pds)
7	**1/1/5**	Sol. F fraichement préparée	6000	1	72	1	10	15
8	**1/1/5**	Sol. F vieillie 4 mois	6200	1	74	1	9	14
9	**1/1/5**	Sol. F vieillie 14 mois	6400	1	72	1	9	15

(Sol.= solution, Sel.= sélectivité; pds=poids)

Ces exemples mettent en évidence la stabilité chimique des formulations telles que décrits selon l'invention.

Exemples 10-11 : Évaluation des performances catalytiques de compositions à partir d'une composition intermédiaire B

Les essais de trimérisation de l'éthylène présentés dans le tableau ci-dessous ont été réalisés dans un autoclave en acier inoxydable d'un volume utile de 250 mL, muni d'une double enveloppe permettant de réguler la température par circulation d'huile. Dans ce réacteur on introduit sous atmosphère d'éthylène et à température ambiante, 43 mL de cyclohexane ainsi que 3,4 mL d'une solution à 0,03 mol/L de chrome préparée directement à partir de la composition intermédiaire B (Solution B), d'une solution de $Cr(\text{-}EH)_3$ à 8% poids de Cr, et de cyclohexane. Une fois la température du réacteur portée à 140°C, on introduit sous pression d'éthylène 2,5 équivalents (par rapport au chrome) de triéthylaluminium (préalablement dilué dans du cyclohexane). La pression d'éthylène est maintenue à 3 MPa. Après 1h de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée et le réacteur est refroidi et dégazé, puis le gaz et le liquide, qui a été soutiré au moyen d'une seringue, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La composition des produits obtenus est donnée dans le tableau ci-après :

Ex.	Ratio molaire $Cr/Mg(OPh)_2$/DBE	Vieillisse-ment	Activité (g/gCr/h)	Sel. C4 (% pds)	Sel. C6 (% pds)	Sel. C8 (% pds)	Sel. C10 (% pds)	Sel. Cires (% pds)
10	1/1/5	Sol. B fraichement préparée	5100	1	74	0	10	13
11	1/1/5	Sol. B vieillie 16 mois	8000	1	69	1	12	16

(Sol.= solution, Sel.= sélectivité; pds=poids)

Ces exemples mettent en évidence la stabilité chimique des formulations intermédiaires telles que décrites selon l'invention.

REVENDICATIONS

1) Composition comprenant :

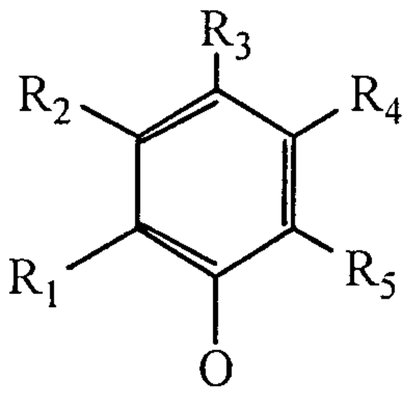
- au moins un composé du chrome,
- au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs entières 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10 ;
- au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

2) Composition selon la revendication 1 dans laquelle le rapport molaire entre l'additif et l'élément M est compris entre 1 et 200.

3) Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le rapport le molaire entre l'élément M et le chrome est compris entre 1:1 et 30:1.

4) Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle l'additif est choisi parmi l'éther diéthylique, l'éther dibutylique, le diisopropyléther, le 2-méthoxy-2-méthylpropane, 2-methoxy-2-méthylbutane, le 2,5-dihydrofurane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxytétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 3-méthyltétrahydrofurane, le 2,3-dihydropyrane, le tétrahydropyrane, le 1,3-dioxolane, le 1,3-dioxane, le 1,4-dioxane, le diméthoxyéthane, di(2-méthoxyéthyl)éther et le benzofurane, pris seuls ou en mélange.

5) Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle dans le dérivé ROH, le radical aryloxy RO a pour formule générale :



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, identiques ou différents, représentent un hydrogène, un halogène ou un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 16 atomes de carbone.

6) Composition selon la revendication 5 dans laquelle le radical aryloxy RO est le 2,6-diphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy ou le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy.

7) Composition selon l'une des revendications précédentes en solution dans un solvant constitué par un hydrocarbure saturé, insaturé oléfinique ou dioléfinique ou aromatique.

8) Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre au moins un composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes pris seuls ou en mélanges.

9) Composition selon la revendication 8 dans laquelle le composé d'hydrocarbylaluminium est choisi parmi le dichloroéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le chlorodiisobutylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le triisobutylaluminium, le méthylaluminoxane.

10) Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé du chrome est présent avec un rapport molaire entre le composé d'aluminium et le composé du chrome compris entre 1:1 et 35:1.

11) Composition intermédiaire comprenant :
- au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $[M(RO)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs entières 0 ou 1, et y est un nombre entier compris entre 1 et 10 ;
- au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

12) Procédé de préparation de la composition intermédiaire selon la revendication 11 comprenant le mélange :
- d'au moins un composé MX_2 d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- d'au moins un dérivé ROH dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone,
- et d'au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M.

13) Procédé de préparation de la composition selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant le mélange :
- d'au moins un composé du chrome,
- d'au moins un composé MX_2 d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- d'au moins un dérivé ROH dans laquelle RO est un radical aryloxy d'un dérivé ROH contenant de 6 à 80 atomes de carbone,

- d'au moins un additif choisi parmi les composés de type éther, cycliques ou non, introduit en quantité voisine de la stœchiométrie par rapport à l'élément M ;
- éventuellement d'au moins un composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes pris seuls ou en mélanges,
- éventuellement d'au moins un solvant.

14) Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 10 dans un procédé de trimérisation de l'éthylène.

15) Procédé de trimérisation de l'éthylène mis en œuvre en discontinu selon les étapes suivantes :
- on introduit les constituants de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un réacteur,
- on introduit l'éthylène à la pression désirée,
- on ajuste la température à la valeur souhaitée,
- et on ajoute au moins un composé d'aluminium choisi dans le groupe formé par les tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium, répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes pris seuls ou en mélanges.

16) Procédé de trimérisation de l'éthylène mis en œuvre en continu, par l'injection simultanée et de manière séparée dans un réacteur, des constituants de la composition selon l'une des revendications 8 à 10 et de l'éthylène, l'ensemble du système étant maintenu à la température et la pression souhaitées.

17) Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16 dans lequel la réaction de trimérisation de l'éthylène est effectuée sous une pression totale de 0,5 à 15 MPa et à une température de 20 à 180°C.