



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08F 10/00, 4/42, 4/72	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/09044 (43) Date de publication internationale: 28 avril 1994 (28.04.94)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00996</p> <p>(22) Date de dépôt international: 8 octobre 1993 (08.10.93)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 92/11973 8 octobre 1992 (08.10.92) FR</p> <p>(71) Déposant (US seulement): PETIT, Michèle (héritière de l'inventeur décédé) [FR/FR]; 13, allée de la Clairière, F-59650 Villeneuve-d'Ascq (FR).</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ECP-ENICHEM POLYMERES FRANCE S.A. [FR/FR]; 11, rue de l'Abreuvoir, F-92411 Courbevoie (FR).</p>		<p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : OLONDE, Xavier [FR/FR]; 11, rue Maxence-Van-der-Meersch, F-59960 Neuville-en-Ferrain (FR). BUJADOUX, Karel [FR/FR]; 31, avenue Van-Pelt, F-62300 Lens (FR). MORTREUX, André [FR/FR]; 17, rue Gambetta, F-59510 Hem (FR).</p> <p>(72) Inventeur: PETIT, Francis (décédé).</p> <p>(74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot, 21, avenue Louise-de-Bettignies, F-92700 Colombes (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
(54) Title: CATALYSTS AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYSTS		
(54) Titre: CATALYSEURS ET PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS UTILISABLES POUR LA POLYMERISATION DE L'ETHYLENE		
(57) Abstract		
<p>Catalyst consisting of a reaction product with at least one organomagnesium and/or organo lithium-containing compound of formula R^1Li (R^1=alkyl) or $ArLi$ (Ar=phenyl or benzyl), of the reaction product of a compound of formula $(Cp)_2MX_2Li(OR)_2$ (M=lanthanide, scandium, yttrium; (Cp)=optionally substituted cyclopentadienyl; and R=alkyl), with at least one bidentate ligand, such as β-dicetone or β-ketone imine of formula $CZ_3COCHZCDCZ_3$, Z being selected from halogen, alkyl and H, $D=O$, NH or NR^3 (R=alkyl or aryl); and phosphorus ylide $R^2_3P=CA-CO-R^2$, R^2 being selected from alkyl and aryl; A=alkyl or H. Advantageously said catalyst can be in solution form containing, at least partially, an aromatic hydrocarbon. The ethylene polymerization process can be carried out at a temperature in the range of 20°-250 °C, at a pressure of up to approximately 200 bars, in solution or in suspension in an at least C_6 inert hydrocarbon or can be continuously carried out, in at least one autoclave or tubular reactor, at a temperature in the range of 150°-300 °C, and at a pressure ranging from 400-2000 bars, the reactional medium being in a hypercritical state.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Ce catalyseur consiste en le produit de réaction, avec au moins un composé organomagnésien et/ou organolithien R^1Li (R^1=alkyle) ou $ArLi$ (Ar=phényle ou benzyle), du produit de réaction de $(Cp)_2MX_2Li(OR)_2$ (M=lanthanide, Sc, Y; (Cp)=cyclopentadiényle éventuellement substitué; et R=alkyle), avec au moins un ligand bidentate, tel que β-dicétone ou β-cétone imine $CZ_3COCHZCDCZ_3$, Z choisis parmi halogène, alkyle et H, $D=O$, NH ou NR^3 (R^3=alkyle ou aryle); et ylure de phosphore $R^2_3P=CA-CO-R^2$, R^2 choisis parmi alkyle et aryle; A=alkyle ou H. Il se présente avantageusement sous la forme d'une solution contenant, au moins partiellement, un hydrocarbure aromatique. Le procédé de polymérisation de l'éthylène peut être mis en œuvre à 20°-250 °C, sous une pression pouvant aller jusqu'à 200 bars environ, en solution ou en suspension dans un hydrocarbure inerte au moins en C_6 ou être mis en œuvre en continu, dans au moins un réacteur autoclave ou tubulaire, à 150°-300 °C, sous 400-2000 bars, le milieu réactionnel étant à l'état hypercritique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TC	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

CATALYSEURS ET PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS
UTILISABLES POUR LA POLYMERISATION DE L'ETHYLENE

La présente invention concerne des catalyseurs et un procédé de préparation de catalyseurs de polymérisation, ainsi qu'un procédé de polymérisation de l'éthylène mettant en oeuvre lesdits catalyseurs.

Il est connu de polymériser l'éthylène dans de larges gammes de températures et de pressions au moyen de catalyseurs et systèmes catalytiques contenant des dérivés de métaux de transition et des dérivés organométalliques. Ces systèmes catalytiques dits ZIEGLER-NATTA ont été sans cesse améliorés de façon à augmenter leur activité. Ainsi les résidus catalytiques ne subsistent plus dans le polymère qu'à l'état de traces qu'il serait antiéconomique de vouloir éliminer par un traitement. Les teneurs présentes sont actuellement admises au niveau écotoxicologique.

Cependant, dans la mesure où la présence du résidu catalytique dans le polymère est inévitable, même à des teneurs extrêmement faibles, à la limite de la détection, on a cherché quels catalyseurs pouvaient être choisis de telle sorte que leurs résidus, si infimes soient-ils, ne présentent aucun risque pour la santé et l'environnement.

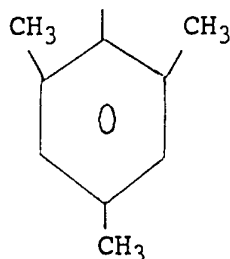
Parmi les éléments dont les sels et dérivés sont connus pour ne pas présenter de toxicité, figurent ceux de la famille des lanthanides. La demanderesse a donc tenté de remplacer les systèmes catalytiques de ZIEGLER-NATTA par des catalyseurs contenant des composés de lanthanides ou de métaux apparentés.

Il est connu par le document WO-A-86 05788 de polymériser les oléfines sous une pression d'environ 1 bar à une température comprise entre -78 et +80°C au moyen d'un catalyseur comprenant un composé de type Cp'_2MR ou Cp'_2MH dans lesquels Cp' est le radical pentaméthylcyclopentadiényle, M est choisi parmi le lanthane, le néodyme, le samarium et le lutétium, R est un radical alkyle très encombré tel que le radical bis(triméthylsilyl)méthyle de

2

formule $-\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ou tel que le radical mésityle de formule :

5



La synthèse de ces composés est très compliquée. Particulièrement, celle des composés de formule $\text{Cp}'_2\text{MH}$ nécessite une hydrogénation suivie d'une filtration, lavage et séchage.

Dans un but de simplification, la demanderesse a cherché à s'affranchir des dernières étapes de la synthèse de ces composés, particulièrement des étapes de séparation. Elle a également cherché à éviter l'utilisation de réactifs possédant des groupements encombrants (triméthylsilyle ou mésityle). La demanderesse a ainsi tenté de mettre au point un catalyseur de polymérisation à partir du produit de la première étape de la suite de réactions décrite dans le document WO-A-86 05788, ou d'un produit analogue.

La présente invention a donc d'abord pour objet un catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène, caractérisé par le fait qu'il consiste en le produit de réaction, avec au moins un réactif choisi parmi les composés organomagnésiens et les composés organolithiens de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, ou de formule ArLi dans laquelle Ar est le noyau phényle ou le radical benzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$, du produit de réaction d'un composé de formule (I) :

30



dans laquelle :

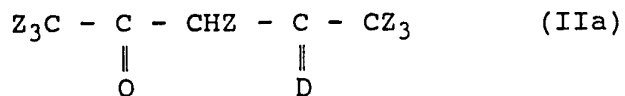
- M représente un métal choisi parmi les lanthanides, le scandium et l'yttrium ;
 - (Cp) représente un radical cyclopentadiényle éventuellement substitué ;
 - 5 - (Cp)₂ peut aussi représenter un ensemble de deux radicaux cyclopentadiényle reliés par un radical bivalent ;
 - R représente un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; et
 - 10 - X représente un halogène,
- avec au moins un ligand bidentate capable de fournir un catalyseur convenant à la polymérisation de l'éthylène, notamment un ligand bidentate susceptible de se lier au métal M du composé (I) en formant avec lui un cycle, notamment à
- 15 5-6 chaînons, par l'intermédiaire de deux liaisons chacune entre le métal M et un atome d'oxygène et/ou de phosphore et/ou d'azote.

Comme métal M entrant dans la définition des composés de formule (I), on peut citer en particulier, le

20 néodyme, le samarium, le lanthane, le lutétium et l'ytterbium. De préférence, (Cp) est le radical pentaméthylcyclopentadiényle, R, le radical éthyle, et X, le chlore.

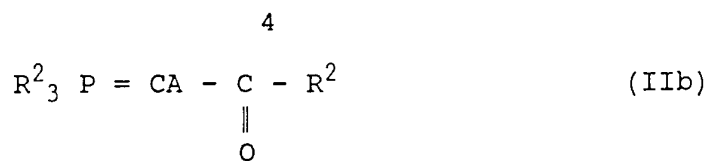
Les ligands bidentates sont choisis notamment parmi les β-dicétones ou les β-cétones imines de

25 formule (IIa) :



dans laquelle :

- 30 - les Z peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi halogène, les radicaux alkyle, notamment en C₁-C₆, et hydrogène ; et
- D représente O, NH ou NR³, R³ représentant alkyle, notamment en C₁-C₁₂, ou aryle, notamment phényle ;
- 35 les ylures de phosphore de formule (IIb) :



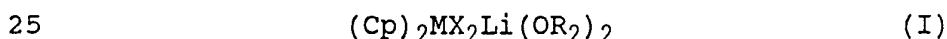
5 dans laquelle :

- les R^2 peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, notamment en C_1 - C_{12} , et les radicaux aryle, par exemple phényle, tolyle ; et
- 10 - A représente un radical alkyle, notamment en C_1 - C_6 , ou hydrogène.

Le catalyseur selon la présente invention se présente avantageusement sous la forme d'une solution contenant, au moins partiellement, un hydrocarbure
15 aromatique, solution dont la concentration, exprimée en métal M, est avantageusement comprise entre 0,1 et 100 mmoles/litre. Quant aux ligands bidentates et aux réactifs utilisables, les détails les concernant sont indiqués plus loin.

20 Ainsi un autre objet de la présente invention consiste en un procédé de préparation d'un catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on prépare le composé de formule (I) :



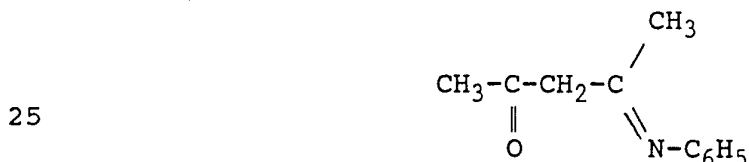
dans laquelle (Cp), M, X et R sont tels que définis ci-dessus ;

- dans une deuxième étape, ledit composé (I) est mis à réagir avec au moins un ligand bidentate tel que défini
30 ci-dessus, notamment choisi parmi les β -dicétones et β -cétones imines de la formule (IIa) telle que définie ci-dessus, et les ylures de phosphore de la formule (IIb) telle que définie ci-dessus ; et
- dans une troisième étape, le produit résultant de la
35 deuxième étape est mis à réagir avec un moins un réactif

choisi parmi les organomagnésiens et les composés organolithiens de formule R^1Li , dans laquelle R^1 est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, ou de formule $ArLi$ dans laquelle Ar est le noyau phényle ou le radical benzyle $C_6H_5-CH_2-$.

La première étape de préparation du catalyseur, connue en soi, consiste à faire réagir le butyllithium sur un cyclopentadiène substitué ou non pour obtenir un cyclopentadiényllithium, puis à faire réagir ce composé avec un halogénure anhydre du métal M , généralement dans le tétrahydrofurane (THF) à reflux, la réaction étant suivie de l'évaporation du THF, d'une extraction à l'éther, d'une évaporation de l'éther des phases liquides jusqu'à obtenir une solution concentrée qui est refroidie entre 0 et $-20^\circ C$ et laisse ainsi se former des cristaux du composé de formule (I) attendu.

Dans une deuxième étape, le composé $(Cp)_2MX_2Li(OR_2)_2$ est mis à réagir par exemple avec une β -dicétone de formule (IIa) avec $D = O$, telle que l'hexafluoroacétylacétone $CF_3COCH_2COCF_3$, ou une β -cétone imine de formule (IIa) avec $D = NH$ ou NR^3 , telle que



ou un ylure de phosphore de formule (IIb), tel que le benzoylméthylène triphénylphosphorane $Ph_3P=CH-CO-Ph$ ou le benzoylméthylène tri-n-butylphosphorane $Bu_3P=CH-CO-Ph$, généralement sous pression atmosphérique de gaz inerte.

Dans le premier cas, la réaction est généralement mise en oeuvre à une température comprise entre environ $-100^\circ C$ et $+110^\circ C$; dans le second cas, elle est généralement mise en oeuvre à une température comprise entre environ $-80^\circ C$ et $+110^\circ C$. La deuxième étape est généralement conduite en mettant en présence une solution du composé (I) et une

solution du ligand bidentate. Le rapport molaire du ligand bidentate au composé (I) est généralement de 1 à 3.

Selon la présente invention, le produit obtenu à la fin de la deuxième étape, à l'état isolé ou en solution dans le milieu réactionnel, est mis à réagir avec un organomagnésien ou un organolithien.

Parmi les organomagnésiens, on choisit, de préférence, au moins un composé de formule R-Mg-R' dans laquelle R et R', identiques ou différents, sont des radicaux alkyle, substitués ou non, ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On utilise avantageusement le n-butyléthylmagnésium, le dibutylmagnésium, le di-(n-hexyl)magnésium, le n-butyl-n-octylmagnésium. Le composé organomagnésien peut également être un organomagnésien mixte tel que le chlorure d'allylmagnésium.

Parmi les organolithiens, on choisit avantageusement le méthyllithium, le n-butyllithium, le tert-butyllithium ou le phényllithium.

La troisième étape du procédé de préparation du catalyseur est avantageusement mise en oeuvre à une température comprise entre -10 et +30°C, généralement sous pression atmosphérique de gaz inerte. De préférence, cette troisième étape est effectuée en mettant en présence une solution du produit de la deuxième étape, ledit produit pouvant avantageusement comme indiqué ci-dessus se trouver dans le milieu réactionnel qui a servi à le préparer, et une solution du réactif sous agitation. Le réactif (organomagnésien ou organolithien) est également en solution dans un solvant convenable, par exemple le toluène, le benzène, le cyclohexane, un hydrocarbure aliphatique saturé ou une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés, ou bien le tétrahydrofurane dans le cas du chlorure d'allylmagnésium.

Le temps de réaction pour cette troisième étape peut varier dans de larges limites allant de quelques minutes à plusieurs heures. Le catalyseur ainsi obtenu est avantageusement utilisé dans les 15 à 150 minutes qui suivent le mélange du produit de la deuxième étape et du réactif, mais

il peut être conservé 3 à 4 jours sans montrer de baisse sensible d'activité.

Une variante du procédé selon l'invention consiste à effectuer la réaction entre le produit de la seconde étape
5 et le réactif dans un hydrocarbure aromatique puis à ajouter une quantité complémentaire de réactif en solution dans un hydrocarbure aliphatique saturé, par exemple une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés en C₁₀-C₁₂.

La quantité de réactif mis à réagir avec le produit
10 de réaction du composé (Cp)₂MX₂Li(OR₂)₂ avec le ligand bidentate, est telle que le rapport molaire du métal du réactif (Mg ou Li) au métal M soit au moins égal à 1, de préférence compris entre 2 et 25, avantageusement compris entre 2 et 10.

15 Selon le mode préféré de mise en oeuvre du procédé de préparation, le catalyseur est obtenu à l'état de solution légèrement opalescente, généralement dans un mélange de solvants. Sa concentration peut être ajustée à la valeur désirée, par évaporation sous vide ou bien ajout de solvant,
20 avant son utilisation pour la polymérisation de l'éthylène. Avantageusement sa concentration en métal M est comprise entre 0,1 et 100 mmoles/litre, de préférence entre 0,2 et 20 mmoles par litre.

Un autre objet de la présente invention consiste en
25 un procédé de polymérisation de l'éthylène, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme catalyseur au moins un catalyseur tel que défini ci-dessus et/ou tel qu'obtenu au moyen du procédé de préparation décrit ci-dessus.

Le procédé de polymérisation de l'éthylène peut
30 être mis en oeuvre à une température comprise entre 20° et 250°C, de préférence entre 50 et 200°C, sous une pression pouvant aller jusqu'à 200 bars environ, en solution ou en suspension dans un hydrocarbure inerte ayant au moins 6 atomes de carbone, tel qu'une coupe d'hydrocarbures
35 aliphatiques saturés en C₁₀-C₁₂.

Le procédé de polymérisation de l'éthylène peut aussi être mis en oeuvre selon un mode continu, dans au moins un réacteur autoclave ou tubulaire, à une température comprise entre 150° et 300°C environ, sous une pression
5 comprise entre 400 et 2000 bars environ, le milieu réactionnel étant à l'état hypercritique.

De façon à moduler la masse moléculaire du polyéthylène obtenu et son indice de fluidité, on peut opérer en présence de jusqu'à 2% en volume d'un agent de transfert tel
10 que l'hydrogène ou encore en diluant le milieu par du propane ou du butane (jusqu'à 50% en volume).

En faisant varier le rapport Mg/M (ou Li/M), la température et la pression de polymérisation, la quantité d'agent de transfert, il est possible d'obtenir des polyéthylènes linéaires présentant une très grande variété de masses moléculaires (allant de quelques centaines à plusieurs centaines de milliers de g/mole), d'indices de polydispersité (Mw/Mn), d'indices de fluidité (d'environ 1 à l'équivalent d'au moins 1000 selon la norme ASTM D-1238 condition E), avec
15 des rendements catalytiques élevés pouvant aller jusqu'à une cinquantaine de kg de polyéthylène par millimole de métal M pour les rendements les plus élevés observés jusqu'à présent en régime continu.

Ces rendements élevés permettent d'utiliser le
25 catalyseur à des concentrations, dans l'éthylène mis à polymériser, extrêmement faibles, par exemple voisines de l'équivalent de 3×10^{-3} millimole de métal M par litre d'éthylène.

On remarquera que les catalyseurs préparés selon
30 l'invention ne nécessitent pas, contrairement aux catalyseurs ZIEGLER-NATTA classiques, d'être activés par exemple au moyen d'un activateur organo-aluminique.

Le polyéthylène obtenu au moyen du procédé de polymérisation selon l'invention trouve des applications et utilisations dans les domaines très variés bien connus, selon
35 son indice de polydispersité et son indice de fluidité. On peut citer les fabrications d'objets finis très divers

(films, feuilles, joncs, récipients, ...) par extrusion-soufflage, extrusion au moyen d'une filière plate, soufflage de corps creux, moulage par injection, etc.

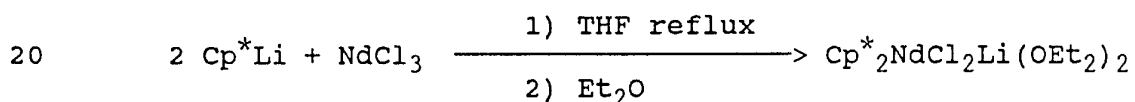
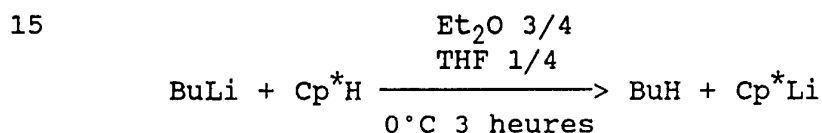
Les exemples suivants ont pour but d'illustrer
5 l'invention de façon non limitative.

I - EXEMPLES 1 à 15 - PREPARATION DU CATALYSEUR

Les manipulations ont toutes été réalisées sous atmosphère d'azote ou d'argon sec et désoxygéné, avec des réactifs eux-mêmes convenablement purifiés.

10 1) Exemple 1 - Préparation du précurseur (M = Nd)

Le bis(pentaméthylcyclopentadiényl)dichloro-bis(diéthyléther) néodymate III de lithium, de formule $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, ci-après désigné "le précurseur", a été préparé suivant le schéma réactionnel :



Bu étant le radical n-butyle, Cp^* le radical pentaméthylcyclopentadiényle, Et_2O le diéthyléther (C_2H_5)₂O, THF le tétrahydrofurane, NdCl_3 le trichlorure de néodyme.

25 a) Préparation de Cp^*Li

Dans un tube de Schlenk d'une capacité de 300 ml, on a introduit 4,9 g de Cp^*H (35,8 mmoles), puis 50 ml de THF et 100 ml de Et_2O . Le tout a été refroidi à 0°C au moyen

d'un bain de glace. Une solution étherée de BuLi (préparée par dilution, dans 50 ml de Et₂O à 0°C de 3,6 ml d'une solution à 10 moles de BuLi par litre dans l'hexane) a été ajoutée à 0°C goutte à goutte à la précédente sous vive
5 agitation en 1 heure 1/2. Un précipité blanc volumineux de Cp*Li s'est formé. On a laissé réagir à 20°C pendant 3 heures, puis la suspension gélatineuse a été filtrée.

Le précipité blanc de Cp*Li a été lavé avec 20 ml de Et₂O et préséché sous courant d'argon et sous léger vide.
10 Ensuite le produit a été transféré dans un tube de Schlenk puis séché sous vide à 20°C pendant 1 heure.

b) Préparation du précurseur

Dans un tube de Schlenk, 4,7 g de Cp*Li (33 mmoles), obtenus comme décrit ci-dessus, et 4,14 g de NdCl₃
15 anhydre (16,5 mmoles) ont été mis en suspension dans 170 ml de THF. Un réfrigérant a été fixé sur le tube de Schlenk et le THF porté à reflux pendant 12 heures. Peu après le début du reflux, les solides (NdCl₃ et Cp*Li) se sont dissous pour donner une solution violette limpide.

20 Le THF a été évaporé à 20°C sous vide, le solide obtenu mis sous vide pendant 2 heures à 20°C, et ensuite extrait avec 2 fois 110 ml de Et₂O. Lorsque l'éther est ajouté, la solution est agitée pendant environ 1/2 heure, puis lors de la décantation, le LiCl se dépose. La solution
25 surnageante a été transférée dans un autre tube de Schlenk. Les fractions étherées ont été réunies puis concentrées à 110 ml par évaporation de l'éther à 20°C sous vide. La solution a alors été refroidie doucement à 0°C puis à -20°C pendant 2 jours. De larges cristaux violets de formule
30 Cp*₂NdCl₂Li(OEt₂)₂ ont été obtenus.

2) Exemple 2 - Préparation du précurseur (M = La)

On prépare le précurseur $\text{Cp}^*_2\text{LaCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ en procédant comme à l'Exemple 1, mais en remplaçant NdCl_3 par LaCl_3 .

5 Dans un tube de Schlenk, on ajoute 2,84 g de Cp^*Li (20 mmoles) à 2,55 g de LaCl_3 anhydre en suspension dans 140 cm^3 de THF. Un réfrigérant est alors fixé sur le tube de Schlenk. Le THF est porté au reflux (67°C) pendant 18 heures. Peu après le début du reflux, les solides (LaCl_3 et
10 Cp^*Li) se dissolvent pour donner une solution blanchâtre limpide.

Le THF est évaporé à 20°C sous vide. Le solide obtenu est mis sous vide pendant 2 heures à une température de 0°C puis est extrait avec 5 fois 50 cm^3 de Et_2O à 0°C .
15 Lors de la décantation, le LiCl se dépose. La solution surnageante est transférée dans un autre tube de Schlenk, toujours à une température de 0°C . Les fractions éthérées sont réunies puis concentrées aux 2/3 par évaporation de l'éther sous vide à une température de 0°C . La solution est
20 alors refroidie doucement à -20°C pendant 2 jours. Une poudre micro-cristalline blanche de $[\text{Cp}^*_2\text{LaCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]$ est récupérée.

3) Exemple 3 - Préparation du précurseur (M = Y)

On prépare le précurseur $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ en
25 procédant comme à l'Exemple 1, mais en remplaçant NdCl_3 par YCl_3 .

Dans un tube de Schlenk, 2,84 g de Cp^*Li (20 mmoles), obtenus comme décrit ci-dessus, et 0,899 g de YCl_3 anhydre (10 mmoles) ont été mis en suspension dans
30 170 ml de THF. Un réfrigérant a été fixé sur le tube de Schlenk et le THF porté à reflux pendant 12 heures. Peu

après le début du reflux, les solides (YCl_3 et Cp^*Li) se sont dissous pour donner une solution incolore limpide.

Le THF a été évaporé à 20°C sous vide, le solide obtenu mis sous vide pendant 2 heures à 20°C , et ensuite
5 extrait avec 2 fois 110 ml de Et_2O . Lorsque l'éther est ajouté, la solution est agitée pendant environ 1/2 heure, puis lors de la décantation, le LiCl se dépose. La solution surnageante a été transférée dans un autre tube de Schlenk. Les fractions étherées ont été réunies puis concentrées à
10 110 ml par évaporation de l'éther à 20°C sous vide. La solution a alors été refroidie doucement à 0°C puis à -20°C pendant 2 jours. De larges cristaux blancs de formule $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ont été obtenus.

4) Exemple 4 - Préparation du précurseur (M = Sm)

15 On prépare le précurseur $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ en procédant comme à l'Exemple 1, mais en remplaçant NdCl_3 par SmCl_3 .

Dans un tube de Schlenk, 1,42 g de Cp^*Li (10 mmoles), obtenus comme décrit ci-dessus, et 1,284 g de
20 SmCl_3 anhydre (5 mmoles) ont été mis en suspension dans 170 ml de THF. Un réfrigérant a été fixé sur le tube de Schlenk et le THF porté à reflux pendant 12 heures. Peu après le début du reflux, les solides (SmCl_3 et Cp^*Li) se sont dissous pour donner une solution orange limpide.

25 Le THF a été évaporé à 20°C sous vide, le solide obtenu mis sous vide pendant 2 heures à 20°C , et ensuite extrait avec 2 fois 110 ml de Et_2O . Lorsque l'éther est ajouté, la solution est agitée pendant environ 1/2 heure, puis lors de la décantation, le LiCl se dépose. La solution
30 surnageante a été transférée dans un autre tube de Schlenk. Les fractions étherées ont été réunies puis concentrées à 110 ml par évaporation de l'éther à 20°C sous vide. La solution a alors été refroidie doucement à 0°C puis à -20°C

pendant 2 jours. De larges cristaux orange de formule $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ont été obtenus.

- 5) Exemple 5 - Préparation du produit de réaction du précurseur de l'Exemple 1 et d'hexafluoroacétylacétone

2 mmoles d'hexafluoroacétylacétone ($\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$) dissoutes dans 100 ml de toluène sont additionnées lentement avec agitation à -80°C sur une solution de $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (2 mmoles) dans le toluène. La couleur passe graduellement du bleu au rouge et, quand l'addition est terminée, la température de la solution est ramenée doucement à 20°C .

- 6) Exemple 6 - Préparation du produit de réaction du précurseur de l'Exemple 1 et du benzoylméthylène triphényl phosphorane

1,92 g de $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (3 mmoles) sont dissous dans 50 ml de toluène. A cette solution, on ajoute lentement à 20°C , une solution de 1,14 g de benzoylméthylène triphényl phosphorane ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$) dans 100 ml de toluène. La couleur de la solution vire lentement du bleu au vert. Le mélange est agité une nuit à 20°C . Le toluène est complètement évaporé et le solide vert restant est lavé avec deux fois 10 ml de pentane et il est séché sous vide.

- 7) Exemples 7 à 9 - Préparation des produits de réaction des précurseurs des Exemples respectivement 2 à 4 et du benzoylméthylène triphényl phosphorane

La réaction des précurseurs respectivement $\text{Cp}^*_2\text{LaCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ et $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ avec le benzoylméthylène triphényl phosphorane est réalisée dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 6, toujours avec

utilisation de 3 millimoles du précurseur pour 3 millimoles du ligand bidentate. On obtient des produits de couleur jaune.

5 8) Exemple 10 - Préparation du produit de réaction du précurseur de $Cp^*_2YCl_2Li(OEt_2)_2$ et du benzoyl-méthylène tri-n-butyl phosphorane

0,585 g de $Cp^*_2YCl_2Li(OEt_2)_2$ (1 mmole) sont dissous dans 50 ml de toluène. A cette solution, on ajoute lentement à 20°C, une solution de 0,32 g (1 mmole) de benzoylméthylène tri-n-butyl phosphorane ($Bu_3P=CH-CO-Ph$) dans 100 ml de toluène. La couleur de la solution vire lentement au jaune pâle. Le mélange est agité une nuit à 20°C.

9) Exemples 11 à 15 - Préparation du catalyseur proprement dit

15 Le catalyseur proprement dit a été obtenu dans chaque cas par réaction du réactif n-butyléthylmagnésium sur le produit de réaction obtenu respectivement aux Exemples 5, 6, 8, 9, 10 (Exemples respectivement 11 à 15). Selon les conditions de polymérisation de l'éthylène envisagées (voir 20 exemples ci-après), la réaction a été effectuée soit dans le réacteur de polymérisation, soit extérieurement à celui-ci. La réaction a été réalisée à 20°C pendant 1 heure, sous agitation, le produit de réaction des Exemples respectivement 5 et 6 étant préalablement dilué à environ 10 mmoles/l dans 25 du toluène et le réactif étant également dilué au préalable, à une concentration d'environ 0,5 mole par litre dans le toluène. La solution de catalyseur obtenue peut ensuite être diluée à la concentration souhaitée. Dans tous les cas, le rapport molaire du métal du réactif (à savoir Mg) au métal M 30 est de 3.

II - EXEMPLES 16 à 29 - POLYMERISATION1) Exemples 16 à 22 - Polymérisation sous une pression de 6 bars

Dans un réacteur autoclave d'une capacité de 5 l litre, muni de moyens d'agitation et de régulation de température, on a introduit 600 ml d'une coupe d'hydrocarbures saturés en C₁₀-C₁₂ et purgé à l'azote en élevant la température à la valeur choisie. On a introduit alors l'éthylène jusqu'à une pression de 6 bars, puis le 10 catalyseur (0,1 mmole exprimée en Nd pour les Exemples 16, 17 et 19, 0,05 mmole exprimée en Nd pour l'Exemple 18, et 0,03 mmole exprimée en M pour les Exemples 20 à 22). La pression de 6 bars a été maintenue pendant 1 minute.

Le contenu du réacteur a été alors déchargé et le 15 polymère séparé, lavé, séché et pesé. La quantité obtenue Q est exprimée en grammes par millimole de métal M par minute par mole. l⁻¹ d'éthylène dans le cas des Exemples 16, 18 et 20 à 22 (polymérisation à 160°C), et en grammes par millimole de néodyme par minute par bar, dans le cas des Exemples 17 et 20 19 (polymérisation à 60°C).

On a fait figurer dans le Tableau I, pour chacun des Exemples 16 à 22, le catalyseur utilisé, la température de l'essai (T, exprimée en °C) la quantité Q de polyéthylène obtenu, sa masse moléculaire moyenne en nombre Mn (déterminée 25 par chromatographie par perméation de gel (GPC) de la même façon que la masse moléculaire moyenne en poids Mw), et son indice de polydispersité (Mw/Mn).

Tableau I

Exem- ple	M	Précur- seur selon l'Exem- ple	Produit de réaction précurseur -ligand selon l'Exemple	Cata- lyseur selon l'Ex- emple	T	Q	Mn	Mw/Mn
	Nd	1	5	11	160	1440	700	1,5
5	Nd	1	5	11	60	3,6	18500	5,7
	Nd	1	6	12	160	4150	600	1,3
	Nd	1	6	12	60	15	27000	7,2
	Y	3	8	13	160	5170	n.d.	n.d.
	Sm	4	9	14	160	5200	n.d.	n.d.
10	Y	3	10	15	160	5070	n.d.	n.d.

n.d. : non déterminé

Par rapport au système $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2/BuMgEt$, le système de l'Exemple 12 présente une activité au moins multipliée par un facteur 3. Il en est sensiblement de même pour les systèmes des Exemples 13-15 et de l'Exemple 14 par rapport aux systèmes respectivement $Cp^*_2YCl_2Li(OEt_2)_2/BuMgEt$ et $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/BuMgEt$.

2) Exemples 23 à 25 - Polymérisation sous une pression de 6 bars en présence d'un agent de transfert et/ou diluant

Dans un réacteur autoclave d'une capacité de 1 litre, muni de moyens d'agitation et de régulation de température, on a introduit 600 ml d'une coupe d'hydrocarbures saturés en $C_{10}-C_{12}$ et purgé à l'azote en élevant la température à la valeur choisie, et 50 ml d'une α -oléfine comme agent de transfert et/ou diluant. On a introduit alors l'éthylène jusqu'à une pression de 6 bars, puis le catalyseur (0,1 mmole exprimée en Nd). La pression de 6 bars a été maintenue pendant 1 minute.

Le contenu du réacteur a été alors déchargé et le polymère séparé, lavé, séché et pesé.

Le Tableau II ci-après indique pour chaque exemple le catalyseur utilisé, l' α -oléfine utilisée, la température
5 T de polymérisation, exprimée en °C, la masse moléculaire moyenne en nombre Mn, et l'indice de polydispersité Mw/Mn du polyéthylène obtenu.

Tableau II

Exemple	Catalyseur de l'Exemple	α -Oléfine	T (°C)	Mn	Mw/Mn
10 23	12	Méthyl-4 pentène-1	160	650	1,4
24	12	"	60	65850	3,1
25	12	Hexène-1	60	24250	7

3) Exemples 26 à 28 - Polymérisation sous une pression de 800 ou 1200 bars, le cas échéant en
15 présence d'un agent de transfert et/ou diluant

L'installation de polymérisation fonctionne en régime continu et comprend un réacteur autoclave agité thermostaté, alimenté en éthylène au moyen de 2 compresseurs disposés en série, le premier compresseur recevant en outre
20 l'éthylène n'ayant pas réagi et provenant d'un séparateur dans lequel le produit du réacteur s'écoule en continu. Le séparateur est disposé à la suite d'une vanne de détente située à la sortie du réacteur et est maintenu sous une pression d'environ 8 bars.

25 Le polymère recueilli au fond du séparateur est introduit dans une pompe d'extrusion puis granulé.

L'éthylène est introduit en continu dans le réacteur dans lequel est admis également le catalyseur préparé conformément à l'Exemple 12. Le débit d'éthylène est
30 de 32 kg/h. La température est réglée à la valeur souhaitée

pendant que la pression est maintenue à 800 ou 1200 bars. Le polyéthylène recueilli après extrusion et granulation est pesé. Le rendement catalytique R_c est ici exprimé en kg de polyéthylène par milliatome-gramme de néodyme, et la conversion C en %.

Sur le polyéthylène obtenu, on a déterminé en plus de M_n et M_w (par GPC) :

- l'indice de fluidité IF, mesuré selon la norme ASTM D-1238 (conditions E) et exprimé en g/10 min.
- la densité d, mesurée selon la norme ASTM D-1505.
- le point de fusion J, exprimé en °C.

Les conditions utilisées et résultats obtenus figurent au Tableau III. La concentration de la solution de catalyseur injectée dans le réacteur, exprimée en millimoles de néodyme par litre, est de 0,5. La température de polymérisation T est exprimée en °C, et la pression P en bars. B représente le taux de butène-1 utilisé comme diluant et/ou agent de transfert, en % en volume. Le butène-1 n'a pas copolymérisé avec l'éthylène.

20

Tableau III

Exem- ple	P	T	B	R_c	C	IF	M_n	M_w/M_n	J	d
26	1200	200	0	20,5	12,3	19,8	24500	1,8	134,5	0,962
27	800	180	22	18	9,5	14,2	27000	1,9	134,5	0,960
28	800	180	35	22,6	13	31,2	23700	1,8	133	0,961

25

Les rendements catalytiques sont meilleurs qu'avec le système binaire ($Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2/BuMgEt$) dans les mêmes conditions (20,5 kg/mmole à l'exemple 28 par comparaison avec 14 kg/mmole).

4) Exemple 29

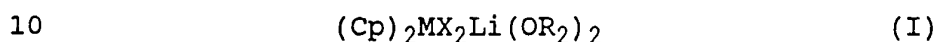
Le produit de réaction de l'Exemple 7, à raison de l'équivalent de 0,1 mmole de La a été mis à réagir avec le butyléthylmagnésium selon un rapport Mg/La égal à 4, dans 50 ml de toluène.

Cette solution a été introduite dans un réacteur autoclave d'une capacité de 100 ml contenant 50 ml de toluène, préalablement purgé à l'azote. A la température de 20°C, on a introduit alors de l'éthylène jusqu'à une pression de 50 bars que l'on a maintenue pendant une heure. L'activité du catalyseur est de 22,5 g de polyéthylène/mmole de La/h.

En absence d'étape (b) pour la préparation du catalyseur, l'activité obtenue est environ le tiers de celle ci-dessus.

REVENDEICATIONS

1 - Catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène, caractérisé par le fait qu'il consiste en le produit de réaction, avec au moins un réactif choisi parmi les composés organomagnésiens et les composés organolithiens de formule R¹Li dans laquelle R¹ est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, ou de formule ArLi dans laquelle Ar est le noyau phényle ou le radical benzyle C₆H₅-CH₂-, du produit de réaction d'un composé de formule (I):

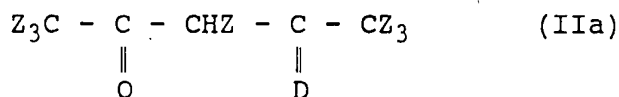


dans laquelle :

- M représente un métal choisi parmi les lanthanides, le scandium et l'yttrium ;
 - (Cp) représente un radical cyclopentadiényle éventuellement substitué ;
 - (Cp)₂ peut aussi représenter un ensemble de deux radicaux cyclopentadiényle reliés par un radical bivalent ;
 - R représente un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; et
 - 20 - X représente un halogène,
- avec au moins un ligand bidentate capable de fournir un catalyseur convenant à la polymérisation de l'éthylène.

2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand bidentate est choisi parmi ceux qui sont susceptibles de se lier au métal M du composé (I) en formant avec lui un cycle par l'intermédiaire de deux liaisons chacune entre le métal M et un atome d'oxygène et/ou de phosphore et/ou d'azote.

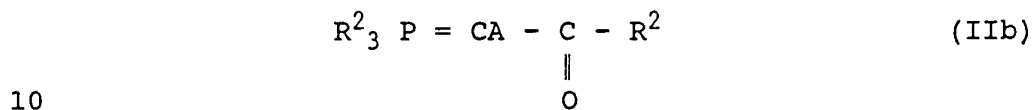
3 - Catalyseur selon la revendication 2, caractérisé en ce que le ligand bidentate est choisi parmi les β-dicétones ou les β-cétones imines de la formule (IIa) :



dans laquelle :

- les Z peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi halogène, les radicaux alkyle et hydrogène ; et
- 5 - D représente O, NH ou NR³, R³ représentant alkyle ou aryle; et

les ylures de phosphore de la formule (IIb) :



dans laquelle :

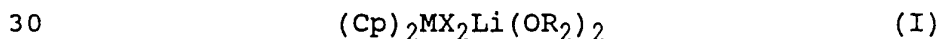
- les R² peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle et les radicaux aryle ; et
- 15 - A représente un radical alkyle ou hydrogène.

4 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution contenant, au moins partiellement, un hydrocarbure aromatique.

- 20 5 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le réactif est un composé organomagnésien de formule R-Mg-R' dans laquelle R et R', identiques ou différents, sont des radicaux alkyle, substitués ou non, ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

- 25 6 - Procédé de préparation d'un catalyseur tel que défini à l'une des revendications 1 à 5, pour la polymérisation de l'éthylène, caractérisé par le fait que :

- . dans une première étape, on prépare le composé de formule (I) :



dans laquelle (Cp), M, X et R sont tels que définis à la revendication 1 ;

- dans une deuxième étape, ledit composé (I) est mis à réagir avec au moins un ligand bidentate tel que défini à l'une des revendications 1 à 3 ; et
- dans une troisième étape, le produit résultant de la deuxième étape est mis à réagir avec un moins un réactif
5 choisi parmi les organomagnésiens et les composés organolithiens de formule R^1Li , dans laquelle R^1 est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, ou de formule $ArLi$ dans laquelle Ar est le noyau phényle
10 ou le radical benzyle $C_6H_5-CH_2-$.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la deuxième étape est mise en oeuvre à une température comprise entre $-100^\circ C$ et $+110^\circ C$, dans le cas où le ligand bidentate est une β -dicétone ou une β -cétone imine de formule
15 (IIa) ou à une température comprise entre $-80^\circ C$ et $+110^\circ C$, dans le cas où le ligand bidentate est un ylure de phosphore de formule (IIb).

8 - Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que le rapport molaire du ligand bidentate
20 au composé de formule (I) est de 1 à 3.

9 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la troisième étape est mise en oeuvre à une température comprise entre -10° et $+30^\circ C$.

10 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 9,
25 caractérisé en ce que le rapport du métal du réactif au métal M, lors de la troisième étape, est au moins égal à 1.

11 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que la deuxième étape est effectuée en mettant en présence une solution du composé (I) et une solution
30 du ligand bidentate et la troisième étape est effectuée en mettant en présence une solution du produit de la deuxième étape et une solution de réactif.

12 - Procédé de polymérisation de l'éthylène, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme catalyseur
35 au moins un catalyseur tel que défini à l'une des revendi-

cations 1 à 5 ou bien tel qu'obtenu au moyen du procédé de préparation conforme à l'une des revendications 6 à 11.

13 - Procédé de polymérisation selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une 5 température comprise entre 20° et 250°C, de préférence entre 50° et 200°C, sous une pression pouvant aller jusqu'à 200 bars, en solution ou en suspension dans un hydrocarbure inerte ayant au moins 6 atomes de carbone, tel qu'une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés en C₁₀-C₁₂.

10 14 - Procédé de polymérisation selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre selon un mode continu, dans au moins un réacteur autoclave ou tubulaire, à une température comprise entre 150° et 300°C, sous une pression comprise entre 400 et 2000 bars, le milieu réactionnel 15 étant à l'état hypercritique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: al Application No
PCT/FR 93/00996

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08F10/00 C08F4/42 C08F4/72</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08F</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US,A,5 066 739 (T. M. PETTIJOHN) 19 November 1991 see the whole document ---</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US,A,4 575 538 (H. L. HSIEH) 11 March 1986 see column 2; claims 1-29 ---</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO,A,86 05788 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 9 October 1986 cited in the application see claims 1-21 ---</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US,A,4 665 046 (R. E. CAMPBELL) 12 May 1987 see claims 1-37 -----</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US,A,5 066 739 (T. M. PETTIJOHN) 19 November 1991 see the whole document ---	1	A	US,A,4 575 538 (H. L. HSIEH) 11 March 1986 see column 2; claims 1-29 ---	1	A	WO,A,86 05788 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 9 October 1986 cited in the application see claims 1-21 ---	1	A	US,A,4 665 046 (R. E. CAMPBELL) 12 May 1987 see claims 1-37 -----	1
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	US,A,5 066 739 (T. M. PETTIJOHN) 19 November 1991 see the whole document ---	1															
A	US,A,4 575 538 (H. L. HSIEH) 11 March 1986 see column 2; claims 1-29 ---	1															
A	WO,A,86 05788 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 9 October 1986 cited in the application see claims 1-21 ---	1															
A	US,A,4 665 046 (R. E. CAMPBELL) 12 May 1987 see claims 1-37 -----	1															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																	
<p>Date of the actual completion of the international search 20 January 1994</p>		<p>Date of mailing of the international search report 07. 02. 94</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer Permentier, W</p>															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No

PCT/FR 93/00996

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5066739	19-11-91	NONE	
US-A-4575538	11-03-86	NONE	
WO-A-8605788	09-10-86	US-A- 4668773	26-05-87
		AU-A- 2572188	16-03-89
		AU-B- 577509	22-09-88
		AU-A- 5666286	23-10-86
		EP-A- 0215922	01-04-87
		JP-T- 62502750	22-10-87
		US-A- 4716257	29-12-87
		US-A- 4801666	31-01-89
US-A-4665046	12-05-87	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 93/00996

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 5 C08F10/00 C08F4/42 C08F4/72</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 5 C08F</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>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)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,5 066 739 (T. M. PETTIJOHN) 19 Novembre 1991 voir le document en entier ----	1
A	US,A,4 575 538 (H. L. HSIEH) 11 Mars 1986 voir colonne 2; revendications 1-29 ----	1
A	WO,A,86 05788 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 9 Octobre 1986 cité dans la demande voir revendications 1-21 ----	1
A	US,A,4 665 046 (R. E. CAMPBELL) 12 Mai 1987 voir revendications 1-37 -----	1
<p><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <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> <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>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p>20 Janvier 1994</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>07.02.94</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Permentier, W</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 93/00996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5066739	19-11-91	AUCUN	
US-A-4575538	11-03-86	AUCUN	
WO-A-8605788	09-10-86	US-A- 4668773	26-05-87
		AU-A- 2572188	16-03-89
		AU-B- 577509	22-09-88
		AU-A- 5666286	23-10-86
		EP-A- 0215922	01-04-87
		JP-T- 62502750	22-10-87
		US-A- 4716257	29-12-87
		US-A- 4801666	31-01-89
US-A-4665046	12-05-87	AUCUN	