



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1993/10/08
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1994/04/28
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2005/08/23
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1994/06/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1993/000996
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1994/009044
(30) Priorité/Priority: 1992/10/08 (92-11973) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C08F 4/54, C08F 10/02
(72) Inventeurs/Inventors:
OLONDE, XAVIER, FR;
BUJADOUX, KAREL, FR;
MORTREUX, ANDRE, FR;
PETIT, FRANCIS, FR
(73) Propriétaire/Owner:
ECP ENICHEM POLYMERES FRANCE, FR
(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : CATALYSEURS ET PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS UTILISABLES POUR LA
POLYMERISATION DE L'ETHYLENE

(54) Title: CATALYSTS AND PROCESS FOR PREPARING CATALYSTS USEFUL FOR THE POLYMERIZATION OF
ETHYLENE

(57) **Abrégé/Abstract:**

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 $(Cp)_2MX_2Li(OR_2)_2$ (M = lanthanide, Sc, Y; (Cp)=cyclopentadienyle 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, J=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 oeuvre 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 C6 ou être mis en oeuvre 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.

2125499

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁵ :	(11) Numéro de publication internationale:	WO 94/09044
C08F 10/00, 4/42, 4/72	(43) Date de publication internationale:	28 avril 1994 (28.04.94)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00996

(22) Date de dépôt international: 8 octobre 1993 (08.10.93)

(30) Données relatives à la priorité:
92/11973 8 octobre 1992 (08.10.92) FR

(71) Déposant (US seulement): PETIT, Michèle (héritière de l'inventeur décédé) [FR/FR]; 13, allée de la Clairière, F-59650 Villeneuve-d'Ascq (FR).

(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).

(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).

(72) Inventeur: PETIT, Francis (décédé).

(74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot, 21, avenue Louise-de-Bettignies, F-92700 Colombes (FR).

(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).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: CATALYSTS AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYSTS

(54) Titre: CATALYSEURS ET PROCÉDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS UTILISABLES POUR LA POLYMERISATION DE L'ETHYLENE

(57) Abstract

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 supercritical state.

(57) Abrégé

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 d'un composé de formule $(Cp)_2MX_2Li(OR)_2$ (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 supercritique.

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.

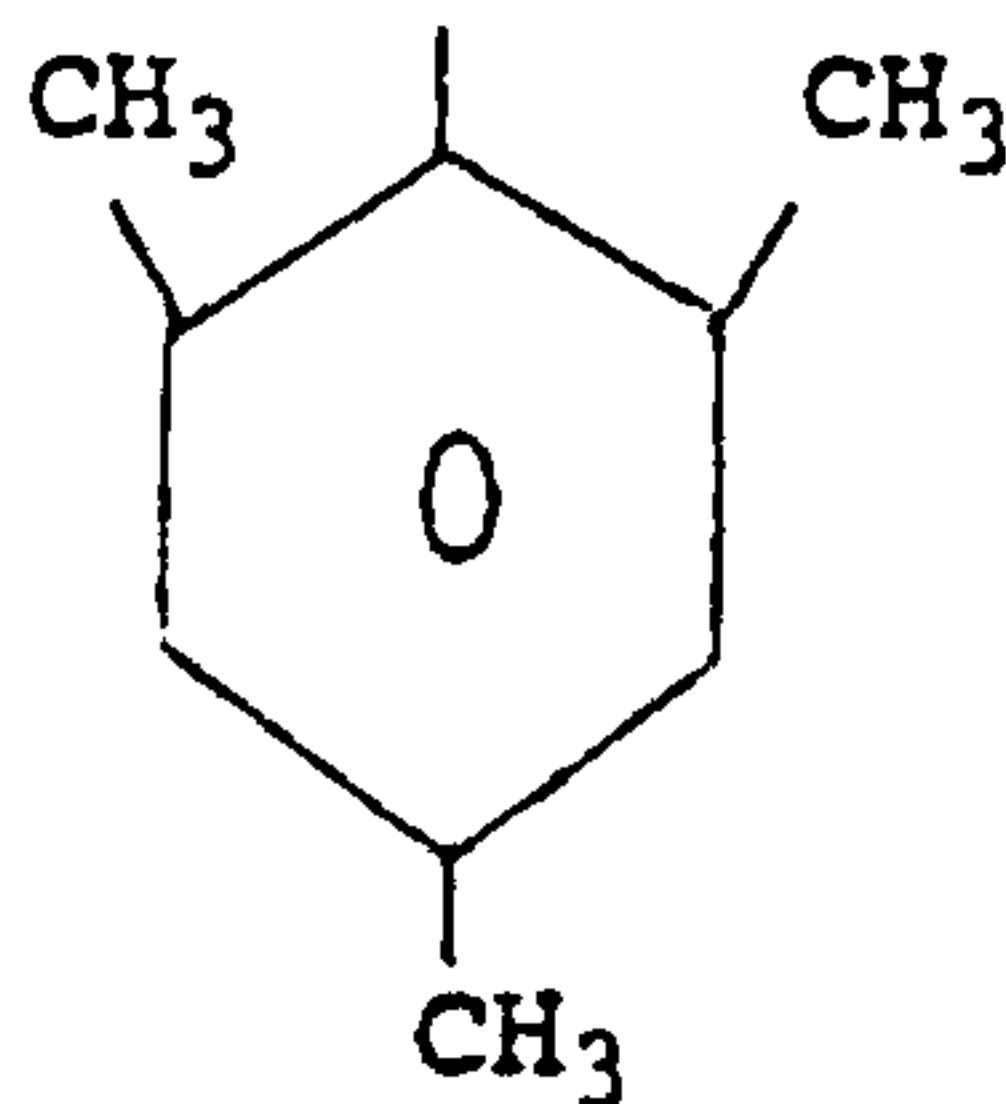
Il est connu de polymériser l'éthylène dans de larges gammes de températures et de pressions au moyen de catalyseurs et systèmes catalytiques contenant des dérivés de métaux de transition et des dérivés organométalliques. Ces systèmes catalytiques dits ZIEGLER-NATTA ont été sans cesse améliorés de façon 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

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



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
5 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
10 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
15 de réaction, avec au moins un réactif choisi dans le groupe constitué par les composés organomagnésiens, les composés organolithiens de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, et les composés organolithiens de formule ArLi dans laquelle Ar est un noyau phényle ou le radical benzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$, du produit de réaction d'un composé
20 de formule (I) :



dans laquelle :

- M représente un métal choisi dans le groupe constitué par les lanthanides, le scandium et l'yttrium ;

- (Cp) représente un radical cyclopentadiényle, un radical cyclopentadiényle substitué ou les deux (Cp) forment conjointement un ensemble de deux radicaux cyclopentadiényle reliés par un radical bivalent ;

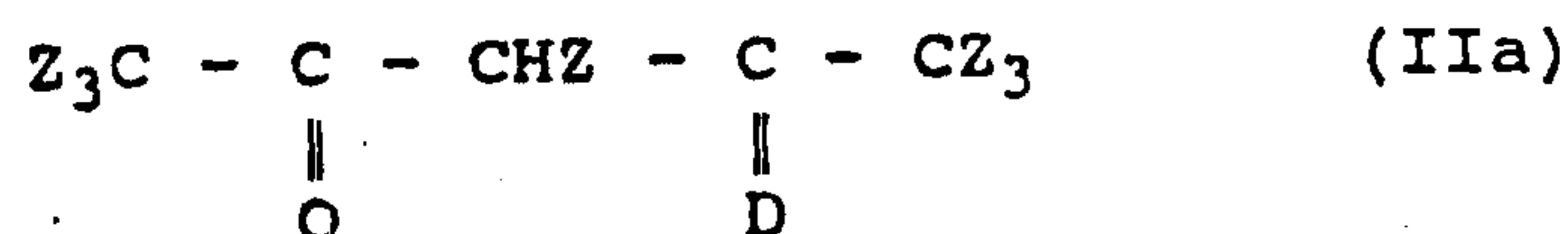
- R représente un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; et

- X représente un halogène,

avec au moins un ligand bidentate qui est capable de se lier au métal M du composé (I) formant de cette façon un cycle à 5 ou 6 chaînons par l'intermédiaire de deux liaisons avec le métal M, chaque liaison ayant le métal M à une extrémité de celle-ci, et un atome d'oxygène, de phosphore ou d'azote à l'extrémité opposée au métal M.

Comme métal M entrant dans la définition des composés de formule (I), on peut citer en particulier, le néodyme, le samarium, le lanthane, le lutétium et l'ytterbium. De préférence, (Cp) est le radical pentaméthyl-cyclopentadiényle, R, le radical éthyle, et X, le chlore.

Les ligands bidentates sont choisis notamment parmi les β -dicétones ou les β -cétones imines de formule (IIa) :

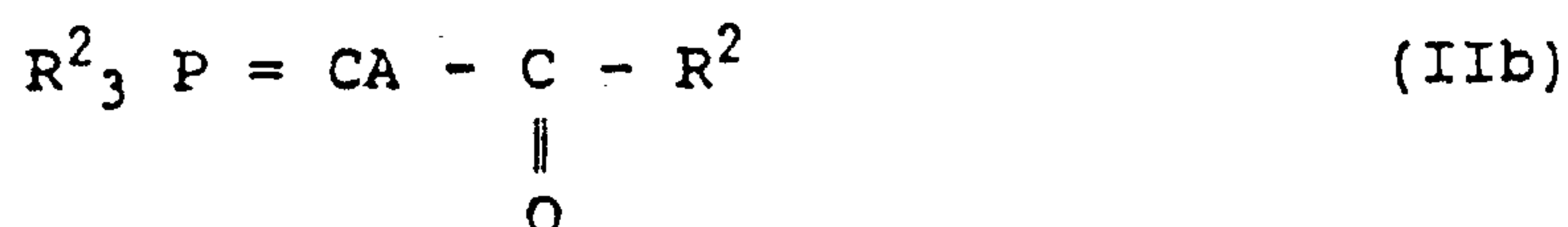


dans laquelle :

- les Z peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi halogène, les radicaux alkyles, notamment en C₁-C₆, et hydrogène ; et

- D représente O, NH ou NR³, R³ représentant alkyle, notamment en C₁-C₁₂, ou aryle, notamment phényle ;

les ylures de phosphore de formule (IIb) :



5 dans laquelle :

- les R² peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi les radicaux alkyles, notamment en C₁-C₁₂, et les radicaux aryle, par exemple phényle, tolyle ; et

- A représente un radical alkyle, notamment en C₁-C₆, ou hydrogène.

10 Le catalyseur selon la présente invention se présente avantageusement sous la forme d'une solution contenant, au moins partiellement, un hydrocarbure 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
15 plus loin.

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, un composé de formule (I) :



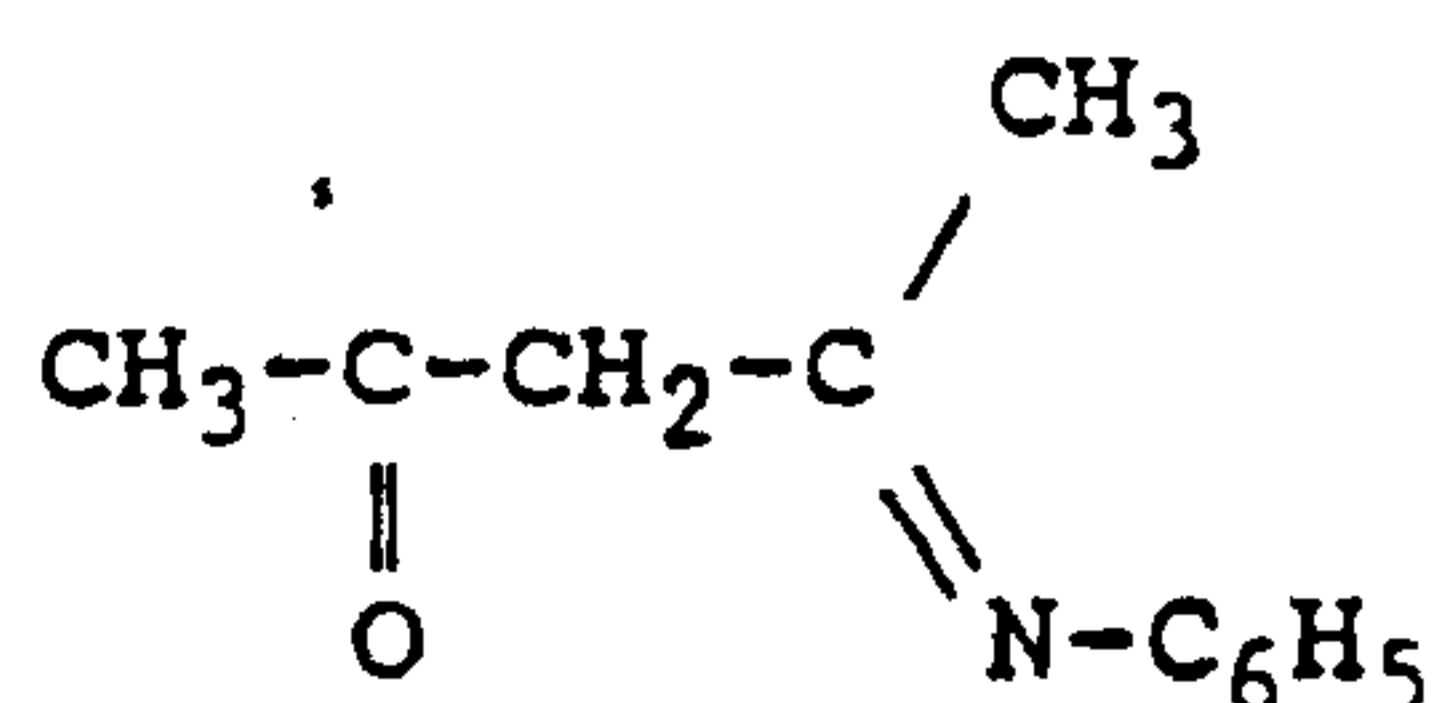
dans laquelle (Cp), M, X et R sont tels que définis précédemment ;

est mis à réagir avec au moins un ligand bidentate tel que défini précédemment;
et

dans une deuxième étape, le produit résultant de la première étape est mis à réagir avec un moins un réactif choisi dans le groupe constitué par les organomagnésiens, les composés organolithiens de formule R^1Li dans laquelle
5 R^1 est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, et les organolithiens de formule $ArLi$ dans laquelle Ar est le noyau phényle ou le radical benzyle.

Optionnellement, la première étape précédemment mentionnée peut suivre une
10 étape de préparation desdits composés de formule (I). Cette étape préalable de préparation du catalyseur, connue en soi, peut consister 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 tétrahydrofuranne (THF) à reflux, la
15 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 la première étape, le composé $(Cp)_2MX_2Li(OR_2)_2$ est mis à réagir par
20 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 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$ ou le benzoylméthylène tri-n-butylphosphorane $\text{Bu}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$, généralement sous pression atmosphérique de gaz inerte.

- 5 Dans le premier cas, la réaction est généralement mise en oeuvre à une température comprise entre environ -100°C et $+110^\circ\text{C}$; dans le second cas, elle est généralement mise en oeuvre à une température comprise entre environ -80°C et $+110^\circ\text{C}$. La première étape est généralement conduite en mettant en présence une solution du composé (I) et une solution du ligand bidentate. Le
10 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 première 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
15 de formule $\text{R}-\text{Mg}-\text{R}'$ dans laquelle R et R', identiques ou différents, sont des radicaux alkyles, 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
20 chlorure d'allyl-magnésium.

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

- La deuxième étape du procédé de préparation du catalyseur est avantageusement mise en oeuvre à une température comprise entre -10 et
25 $+30^\circ\text{C}$, généralement sous pression atmosphérique de gaz inerte. De préférence, cette deuxième étape est effectuée en mettant en présence une

solution du produit de la première 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
5 solvant convenable, par exemple le toluène, le benzène, le cyclohexane, un
hydrocarbure aliphatique saturé ou une coupe d'hydrocarbures aliphatiques
saturés, ou bien le tétrahydro-furanne dans le cas du chlorure d'allylmagnésium.

Le temps de réaction pour cette deuxième étape peut varier dans de larges
limites allant de quelques minutes à plusieurs heures. Le catalyseur ainsi
10 obtenu est avantageusement utilisé dans les 15 à 150 minutes qui suivent le
mélange du produit de la première 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 première étape et le réactif dans un hydrocarbure aromatique
15 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 de réaction du composé
(Cp)₂MX₂Li(OR₂)₂ avec le ligand bidentate, est telle que le rapport molaire du
20 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.

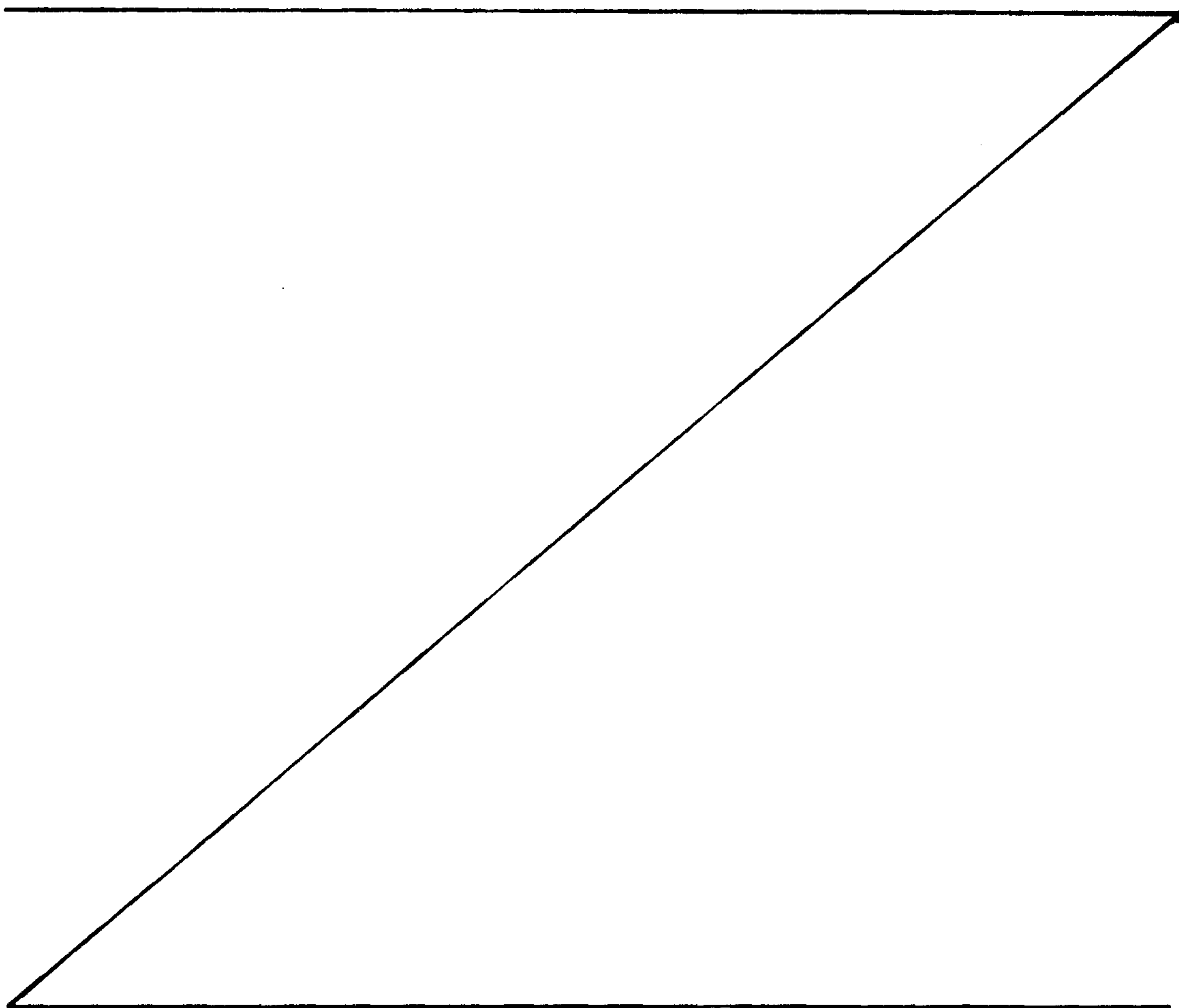
Selon le mode préféré de mise en oeuvre du procédé de préparation, le
catalyseur est obtenu à l'état de solution légèrement opalescente, généralement
dans un mélange de solvants. Sa concentration peut être ajustée à la valeur
25 désirée, par évaporation sous vide ou bien ajout de solvant, avant son utilisation
pour la polymérisation de l'éthylène. Avantageusement sa concentration en

7a

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 un procédé de polymérisation de l'éthylène, caractérisé en ce qu'il comprend la polymérisation
5 de l'éthylène en présence d'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 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
10 suspension dans un hydrocarbure inerte ayant au moins 6 atomes de carbone, tel qu'une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés en C₁₀-C₁₂.



2125499

8

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
35 utilisations dans les domaines très variés bien connus, selon 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.

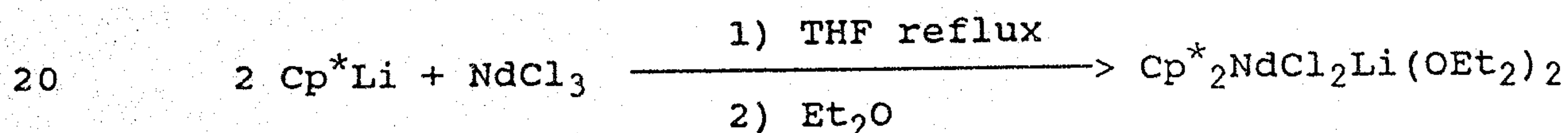
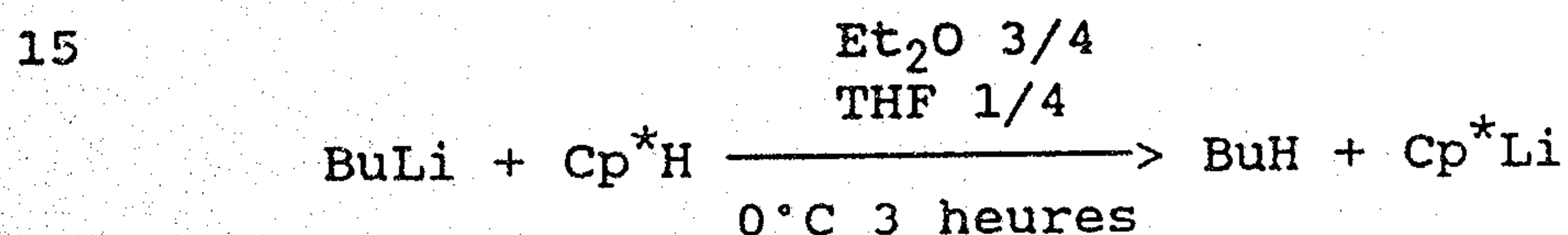
Les exemples suivants ont pour but d'illustrer l'invention de façon non limitative.

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)dichlorobis(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 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, THF le tétrahydrofuranne, 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

2125499

10

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 émiettées 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

2125499

12

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 ($M = \text{Sm}$)

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'hexafluoro-acétylacétone

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

2125499

14

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 $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ et du benzoylméthylène tri-n-butyl phosphorane

10 0,585 g de $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (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 ($\text{Bu}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$) 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 mmol/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 1 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).

2125499

16

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
5	16	Nd	1	5	11	160	1440	700	1,5
	17	Nd	1	5	11	60	3,6	18500	5,7
	18	Nd	1	6	12	160	4150	600	1,3
	19	Nd	1	6	12	60	15	27000	7,2
	20	Y	3	8	13	160	5170	n.d.	n.d.
10	21	Sm	4	9	14	160	5200	n.d.	n.d.
	22	Y	3	10	15	160	5070	n.d.	n.d.

n.d. : non déterminé

Par rapport au système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2/\text{BuMgEt}$, 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 $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2/\text{BuMgEt}$ et $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2/\text{BuMgEt}$.

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 $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$ 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.

2125499

17

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 régulée 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

5 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.
- 10 - 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

15 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
25 28	800	180	35	22,6	13	31,2	23700	1,8	133	0,961

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

2125499

19

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 10 que l'on a maintenue pendant une heure. L'activité du catalyseur est de 22,5 g de polyéthylène/m mole de La/h.

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

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

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 dans le groupe constitué par les composés organomagnésiens, les composés organolithiens de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, et les composés organolithiens de formule $ArLi$ dans laquelle Ar est un noyau phényle ou le radical benzyle, du produit de réaction d'un composé de formule (I):

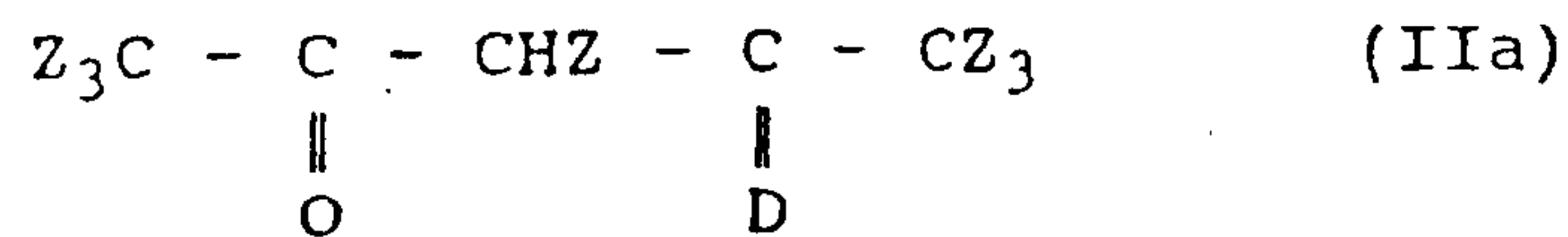


dans laquelle :

- M représente un métal choisi dans le groupe constitué par les lanthanides, le scandium et l'yttrium ;
- (Cp) représente un radical cyclopentadiényle, un radical cyclopentadiényle substitué ou les deux (Cp) forment conjointement 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
- X représente un halogène,

avec au moins un ligand bidentate qui est capable de se lier au métal M du composé (I), formant de cette façon un cycle à 5 ou 6 chaînons par l'intermédiaire de deux liaisons avec le métal M, chaque liaison ayant le métal M à une extrémité de celle-ci, et un atome d'oxygène, de phosphore ou d'azote à l'extrémité opposée au métal M.

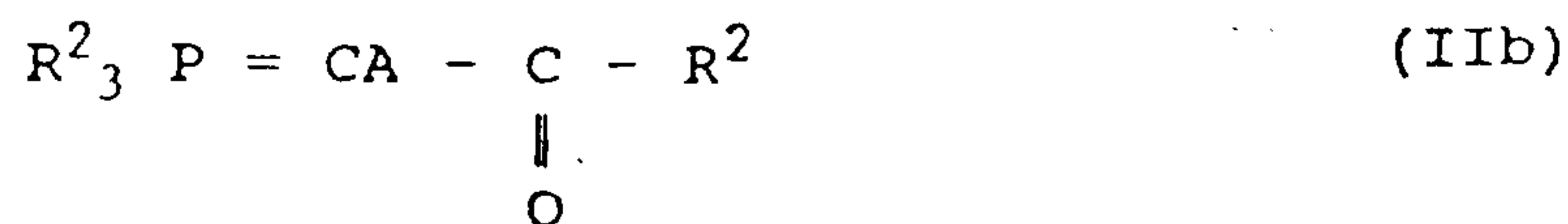
2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand bidentate est choisi dans le groupe constitué par les β -dicétones ou les β -cétones imines de formule (IIa) :



dans laquelle :

- les Z peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment dans le groupe constitué par les atomes d'halogènes, les radicaux alkyles et l'atome d'hydrogène ; et
- D représente O, NH ou NR^3 , R^3 représentant un radical alkyle ou un radical aryle; et

les ylures de phosphore de la formule (IIb) :



dans laquelle :

- les R^2 peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment dans le groupe constitué par les radicaux alkyles et les radicaux aryles ; et
- A représente un radical alkyle ou un atome d'hydrogène.

3. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution contenant, au moins partiellement, un hydrocarbure aromatique.

4. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 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 alkyles, substitués ou non, ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

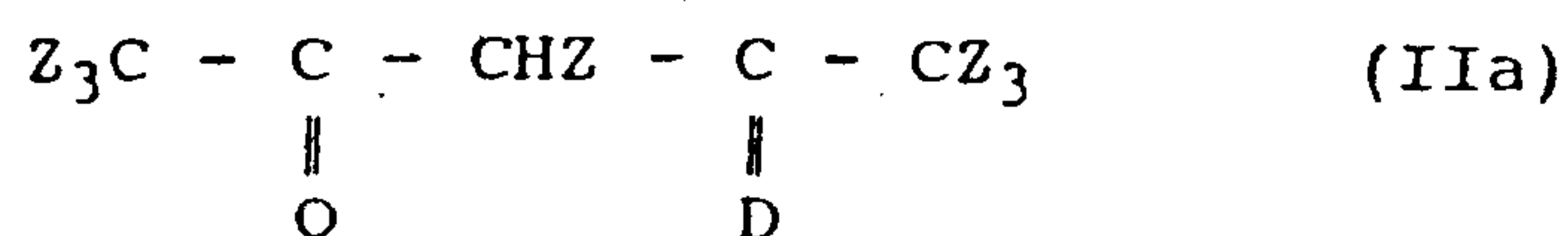
5. Procédé pour la préparation d'un catalyseur tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 2, pour la polymérisation de l'éthylène, caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, un composé de formule (I) :



- dans laquelle (Cp) , M , X et R sont tels que définis à la revendication 1, est mis à réagir avec au moins un ligand bidentate tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 2 ; et
- dans une deuxième étape, le produit résultant de la première étape est mis à réagir avec au moins un réactif choisi dans le groupe constitué par les organomagnésiens, les composés organolithiens de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, et les organolithiens de formule $ArLi$ dans laquelle Ar est le noyau phényle ou le radical benzyle.

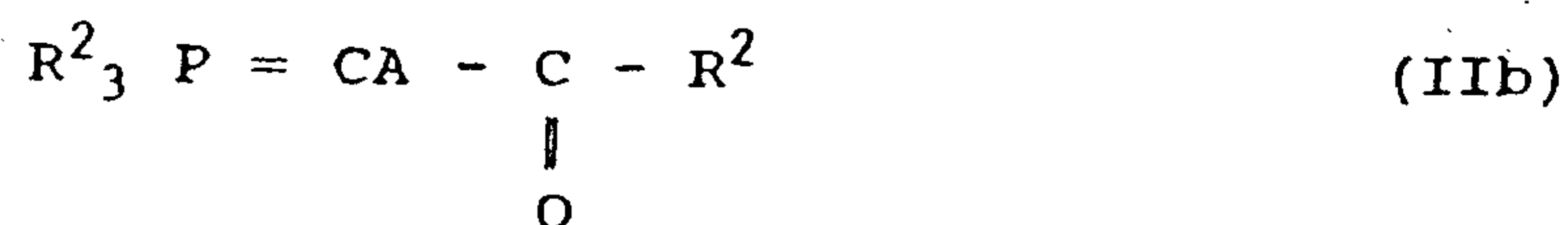
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le ligand bidentate est choisi dans le groupe constitué par les β -dicétones ou les β -cétones imines de la formule (IIa) :



et caractérisé dans laquelle :

- les Z peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment dans le groupe constitué par les atomes d'halogènes, les radicaux alkyles et l'atome d'hydrogène ; et
- D représente O, NH ou NR³, R³ représentant un radical alkyle ou un radical aryle; et

les ylures de phosphore de la formule (IIb) :



dans laquelle :

- les R² peuvent être identiques ou différents et sont choisis indépendamment dans le groupe constitué par les radicaux alkyles et les radicaux aryles ; et
- A représente un radical alkyle ou un atome d'hydrogène;

la première étape étant mise en oeuvre à une température comprise entre -100°C et +110°C, dans le cas où le ligand bidentate est une β -dicétone ou une β -cétone

imine de formule (IIa) ou à une température comprise entre -80°C et $+110^{\circ}\text{C}$, dans le cas où le ligand bidentate est un ylure de phosphore de formule (IIb).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le rapport molaire du ligand bidentate au composé de formule (I) est de 1 à 3.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la deuxième étape est mise en oeuvre à une température comprise entre -10° et $+30^{\circ}\text{C}$.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le rapport du métal du réactif au métal M, lors de la deuxième étape, est au moins égal à 1.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que la première étape est effectuée en mettant en présence une solution du composé (I) et une solution du ligand bidentate et la deuxième étape est effectuée en mettant en présence une solution du produit de la première étape et une solution de réactif.

11. Procédé de polymérisation de l'éthylène, caractérisé en ce qu'il comprend la polymérisation de l'éthylène en présence d'au moins un catalyseur tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou bien tel qu'obtenu par la mise en oeuvre du procédé défini à l'une quelconque des revendications 5 à 10.

12. Procédé de polymérisation selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température comprise entre 20° et 250°C , sous une pression

allant jusqu'à 200 bars, en solution ou en suspension dans un hydrocarbure inerte ayant au moins 6 atomes de carbone.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la température est comprise entre 50°C et 200°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que l'hydrocarbure inerte ayant au moins 6 atomes de carbone est une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés en $C_{10} - C_{12}$.

15. Procédé de polymérisation selon la revendication 11, 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 étant à l'état hypercritique.