

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
14 juin 2018 (14.06.2018)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/104424 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07F 9/535 (2006.01) C08F 36/06 (2006.01)

C07F 3/02 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)

LAISEAU CEDEX (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3, rue Michel-Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/081780

(72) Inventeurs : JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE,

François ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). THUILLEZ, Julien ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). NIEF, François ; 6 Chemin du Pont aux Anes, 92160 ANTONY (FR). AUFRANT, Audrey ; 30 rue Alexis Duparchy, 91600 SAVIGNY SUR ORGE (FR). MARTINEZ-ARRIPE, Elsa ; MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(22) Date de dépôt international :

07 décembre 2017 (07.12.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

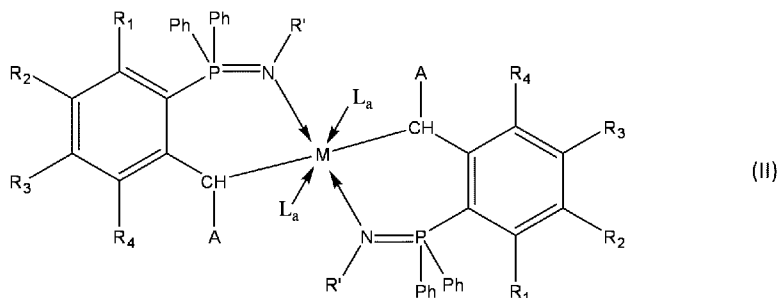
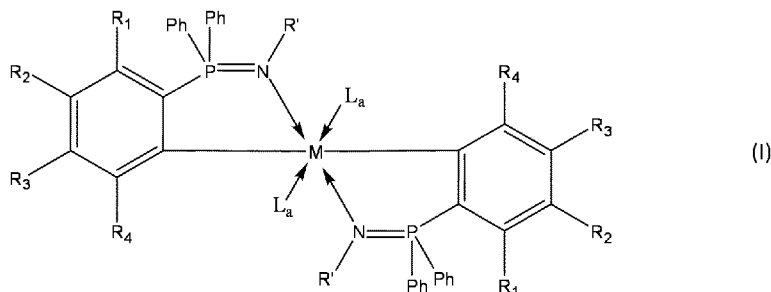
(30) Données relatives à la priorité :

1662199 09 décembre 2016 (09.12.2016) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12 Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR). ECOLE POLYTECHNIQUE [FR/FR] ; Route de Saclay, 91128 PA-

(54) Title: ORGANOMETALLIC COMPOUND HAVING AN IMINOPHOSPHORANE FUNCTION

(54) Titre : COMPOSE ORGANOMETALLIQUE AYANT UNE FONCTION IMINOPHOSPHORANE



(57) Abstract: The present invention relates to an organometallic compound of formula (I) or (II) in which M denotes an atom of a metal belonging to the 2nd column of the periodic table; R₁, R₂, R₃ and R₄ are hydrogen atoms or alkyl or aryl substituents; R' denotes an alkyl or aromatic or trialkylsilyl substituent; Ph denotes an optionally substituted phenyl substituent; L is a Lewis base; a is an integer from 0 to 4; A denotes a hydrogen atom, or an alkyl or aromatic or trialkylsilyl substituent.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un composé organométallique de formule (I) ou (II) dans laquelle M désigne un atome d'un métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique; R₁, R₂, R₃ et R₄, sont des atomes d'hydrogène ou des substituants alkyles ou aryles; R' désigne un substituant alkyle ou aromatique ou trialkylsilyle; Ph désigne un substituant phényle, substitué ou non; L est une base de Lewis; a est un nombre entier qui vaut de 0 à 4; A désigne un atome d'hydrogène, un substituant alkyle ou aromatique ou trialkylsilyle.

[Suite sur la page suivante]



WO 2018/104424 A1

(74) **Mandataire :** GANDON-PAIN, Sylvie ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

Composé organométallique ayant une fonction iminophosphorane

5 La présente invention concerne des composés organométalliques, leur procédé de synthèse, ainsi que leur utilisation à titre de co-catalyseur dans des systèmes catalytiques pour la polymérisation d'oléfine, telle que l'éthylène, une α -oléfine ou leurs mélanges.

10 Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition de pneumatiques, tels que par exemple des sous-couches, des flancs, des bandes de roulement, et afin d'obtenir des pneumatiques
15 possédant une résistance au roulement toujours plus réduite. Pour atteindre un tel objectif, il a été proposé de modifier la structure des polyoléfines, notamment des polymères diéniques en fin de polymérisation au moyen d'agents de fonctionnalisation, d'agents de couplage ou d'agents d'étoilage afin d'introduire sur le polymère une fonction interactive vis-à-vis de la charge (ou des charges) utilisées dans la composition de caoutchouc.

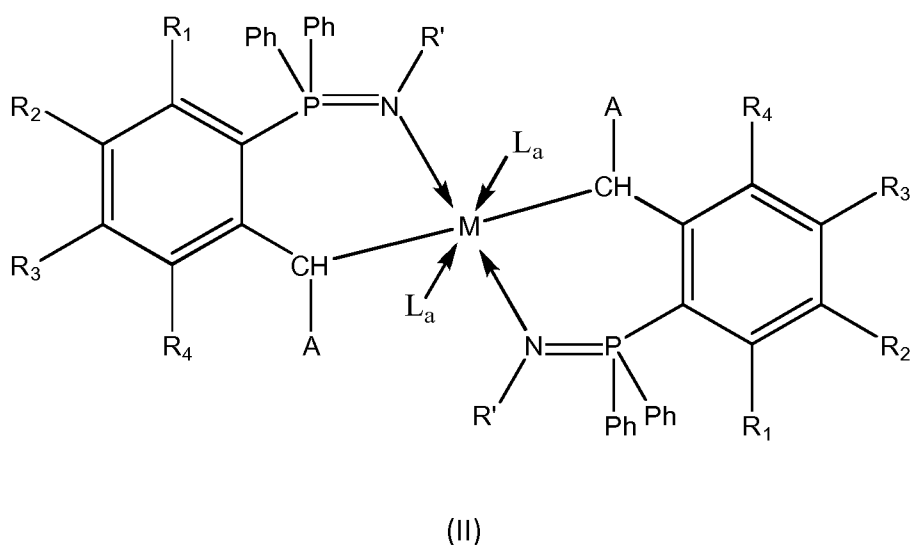
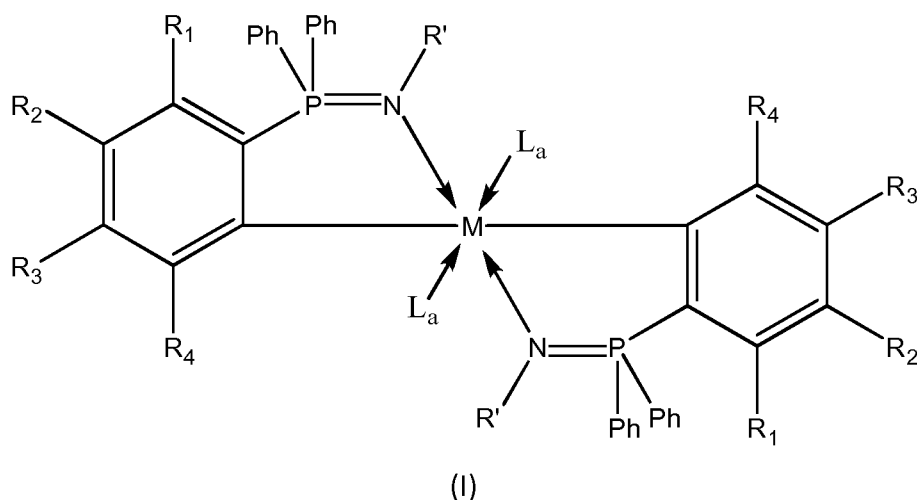
20 La modification en extrémité de chaîne de polyoléfines, telles que des polymères diéniques, est largement pratiquée dans la synthèse des élastomères synthétisés par polymérisation anionique. La modification de chaîne peut être réalisée lors de la réaction d'amorçage en utilisant un amorceur fonctionnel ou un agent de transfert fonctionnel, ou bien après la
25 réaction de propagation en utilisant un agent de fonctionnalisation. Une modification concomitante de la réaction d'amorçage peut être plus avantageuse, car elle ne nécessite pas une étape supplémentaire après la réaction de propagation et permet d'approcher des taux de fonctionnalisation proches de 100%. En revanche, la fonctionnalisation concomitante de la réaction d'amorçage est peu connue dans la synthèse de polymères par
30 catalyse de coordination, notamment à partir de système catalytique à base de métallocène. En effet, la réaction d'amorçage et la réaction de propagation procédant d'une chimie de coordination, la difficulté réside dans la faculté à faire coexister dans un même composé un groupe fonctionnel et un groupe réactif vis-à-vis de catalyse de coordination sans que le groupe fonctionnel n'interfère dans les réactions de chimie de coordination. On peut
35 toutefois se référer par exemple aux documents WO 2013135314 et WO 2016092237 qui divulguent la modification de polyoléfines respectivement par une fonction vinyle et par une fonction amine protégée. La modification est réalisée au moyen d'un composé organométallique de formule $Mg((CH_2)_9CH=CH_2)_2$ ou $Mg(CH_2)_3-R$, R représentant une fonction amine protégée par un groupement silyle.

40

Les Demanderesses ont mis au point un nouveau composé organométallique qui permet aussi la préparation de polyoléfines fonctionnelles. Il s'agit d'un composé organométallique qui comprend un atome d'un métal divalent appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique. Ce composé organométallique associé à un sel métallique de terre rare est susceptible de former un système catalytique de polymérisation qui permet la

5 synthèse de polyoléfines fonctionnelles. Le composé organométallique a l'avantage de pouvoir être utilisé aussi comme co-catalyseur dans un système catalytique à base d'un métal appartenant à la 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 8^{ème}, 9^{ème}, 10^{ème} colonne de la classification périodique.

Un premier objet de l'invention est un composé organométallique répondant à la formule (I) ou (II) :



- M désignant un atome de métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique, choisi parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra;

- R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents entre eux, étant des atomes d'hydrogène ou des substituants alkyles, linéaires ou ramifiés, ou aryles, substitués ou non, éventuellement liés entre eux (R_i est alors lié à R_{i+1}) pour former au moins un cycle composé de 5 ou 6 atomes, ou au moins un noyau aromatique;
- 5 - R' désignant un substituant alkyle, linéaire ou ramifié, ou aromatique, substitué ou non, ou trialkylsilyle ;
- Ph désignant un substituant phényle, substitué ou non,
- L étant une base de Lewis ;
- a étant un nombre entier qui vaut 0, 1, 2, 3 ou 4,
- 10 - A désignant un atome d'hydrogène, un substituant alkyle, linéaire ou ramifié, ou aromatique, substitué ou non, ou trialkylsilyle.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation du composé organométallique conforme à l'invention.

15

L'invention concerne aussi l'utilisation du composé organométallique comme co-catalyseur dans un système catalytique pour la polymérisation d'éthylène, d' α -oléfines ou de leurs mélanges.

20

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

25

Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants du système catalytique, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux.

30

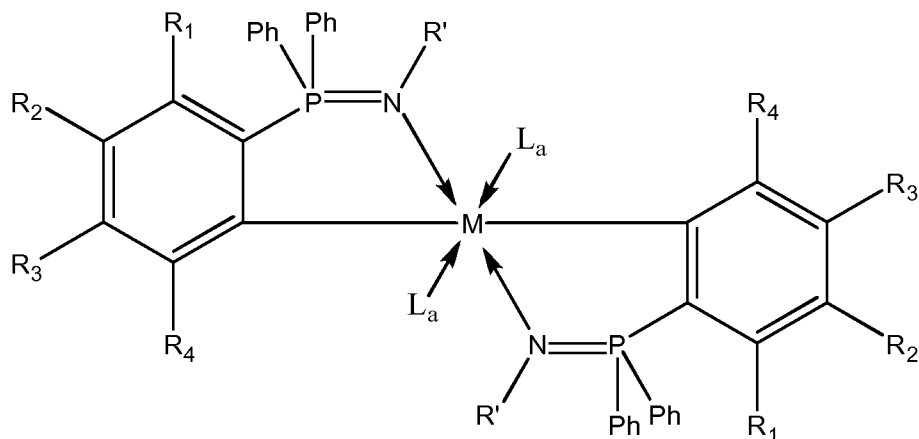
L'expression « en C_n - C_m » équivaut à « ayant de n à m atomes de carbone », n et m étant des nombres entiers supérieurs ou égaux à 1 avec $m > n$.

35

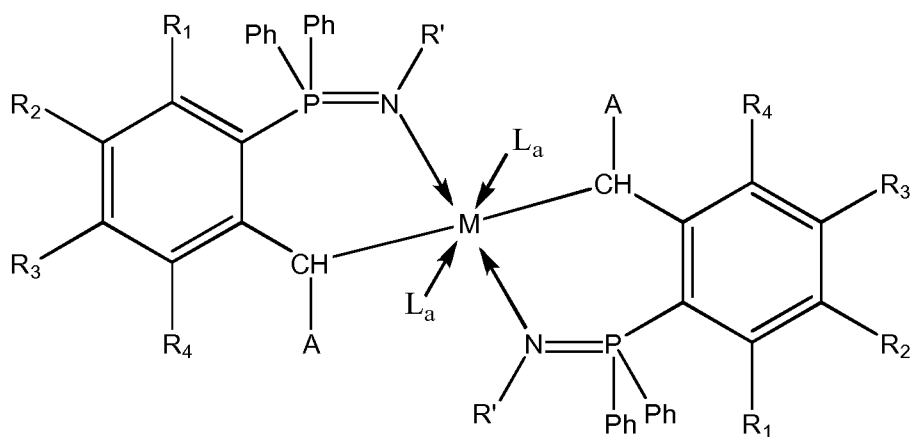
Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse.

Le composé organométallique selon l'invention a pour caractéristique essentielle d'être un composé de métal alcalinoterreux. Il répond à la formule (I) ou (II).

40



(I)



(II)

- M désignant un atome d'un métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique, choisi parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra;
- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , identiques ou différents entre eux, étant des atomes d'hydrogène ou des substituants alkyles, linéaires ou ramifiés, ou aryles, substitués ou non, éventuellement liés entre eux (R_i est alors lié à R_{i+1}) pour former au moins un cycle composé de 5 ou 6 atomes, ou au moins un noyau aromatique;
- R' désignant un substituant alkyle, linéaire ou ramifié, ou aromatique, substitué ou non, ou trialkylsilyle ;
- Ph désignant un substituant phényle, substitué ou non,
- L étant une base de Lewis ;
- a étant un nombre entier qui vaut 0, 1, 2, 3 ou 4,

- A désignant un atome d'hydrogène, un substituant alkyle, linéaire ou ramifié, ou aromatique, substitué ou non, ou trialkylsilyle.

De préférence, M désigne un atome de magnésium, Mg.

5

Lorsque R_1 , R_2 , R_3 ou R_4 désigne un substituant alkyle, celui-ci est de préférence en C_1 - C_{12} , et plus préférentiellement encore C_1 - C_6 .

Lorsque R_1 , R_2 , R_3 ou R_4 désigne un substituant aryle, celui-ci est de préférence en C_6 - C_{12} , et plus préférentiellement encore C_6 - C_{10} .

- 10 Lorsque R_1 , R_2 , R_3 ou R_4 sont liés entre eux pour former un cycle à 5 ou 6 atomes de carbone, le motif obtenu est de préférence composé de 2 à 4 noyaux aromatiques conjugués, et plus préférentiellement de 2 à 3 noyaux ;

De préférence R_1 , R_2 , R_3 ou R_4 sont des atomes d'hydrogène.

- 15 Lorsque R' désigne un substituant alkyle, celui-ci est de préférence en C_1 - C_6 , et plus préférentiellement encore C_1 - C_4 ;

Lorsque R' désigne un substituant aryle, celui-ci est de préférence en C_5 - C_{12} , et plus préférentiellement encore C_5 - C_6 ;

- 20 Lorsque R' désigne un substituant trialkylsilyle, l'atome de silicium est de préférence substitué par des groupements méthyle, éthyle, iso-propyle, n-butyle, iso-butyle ou tert-butyle.

De préférence R' est un alkyle en C_1 - C_4 tel que méthyle, éthyle, iso-propyle, n-butyle, iso-butyle ou tert-butyle ou un trialkylsilyle, de manière plus préférentielle un alkyle en C_1 - C_4 , de manière encore plus préférentielle isopropyle ou n-butyle.

De préférence Ph désigne un phényle, C_6H_5 .

25

Lorsque A désigne un substituant alkyle, celui-ci est de préférence en C_1 - C_6 , et plus préférentiellement encore C_1 - C_4 ;

Lorsque A désigne un substituant aryle, celui-ci est de préférence en C_5 - C_{12} , et plus préférentiellement encore C_5 - C_6 ;

- 30 Lorsque A désigne un substituant trialkylsilyle, l'atome de silicium est de préférence substitué par des groupements méthyle, éthyle, iso-propyle, n-butyle, iso-butyle ou tert-butyle.

De préférence A est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, éthyle, iso-propyle, n-butyle, iso-butyle ou tert-butyle ou un groupement trialkylsilyle, encore plus

- 35 préférentiellement un atome d'hydrogène.
- Selon l'invention la base de Lewis est particulièrement choisie parmi les aminés ou les éthers. De préférence la base de Lewis est la pyridine, la *N*, *N*, *N'*, *N'*-tétraméthyléthylènediamine, le tétrahydrofurane (THF) ou le méthyltétrahydrofurane.

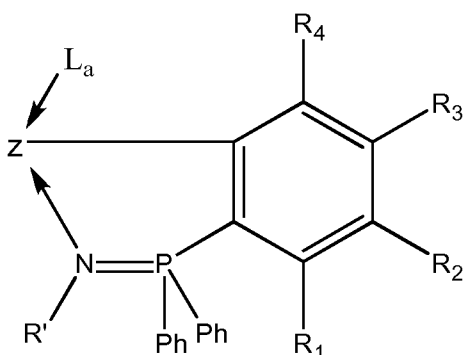
- 40 On peut citer en particulier les composés dans lesquels M est Mg, les symboles A, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent des atomes d'hydrogène, et R' est un alkyle en C_1 - C_4 .

De préférence a vaut 0.

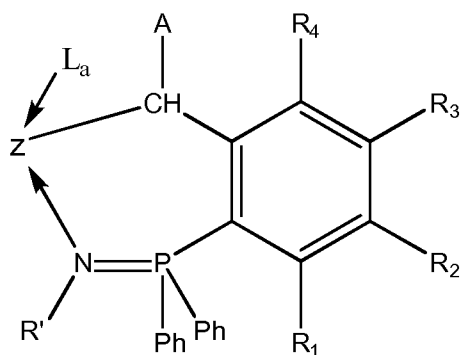
A titre d'exemple, on peut citer les composés bis[*N*-*n*-butyl-*o*-tolyl-diphénylphosphinimine] de magnésium, bis[*N*-*n*-butyl-triphénylphosphinimine] de magnésium, bis[*N*-isopropylbutyl-triphénylphosphinimine] de magnésium.

Les composés de formule (I) ou (II) peuvent être préparés par un procédé, autre objet de l'invention, qui comprend les étapes suivantes (a), (b) et (c) :

(a) la synthèse d'un sel à base d'un métal alcalin répondant à la formule (III) ou (IV) :



(III)



(IV)

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R' , Ph, A, L et a étant tels que définis plus haut dans les formules (I) ou (II) ; Z étant un atome de lithium, de sodium ou de potassium ;

(b) la réaction du composé de formule (III) ou (IV) obtenu dans l'étape précédente sur un sel d'un métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique, choisi parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba, et Ra ;

(c) la récupération du composé organométallique de formule (I) ou (II) obtenu.

Chacune des étapes s'effectue dans un solvant polaire ou apolaire ou dans un mélange de solvants polaire et apolaire.

A titre d'illustration, dans l'étape (a), la synthèse du sel de métal alcalin peut être réalisée à partir de l'halogénure d'aminophosphonium correspondant et d'un organolithien. La synthèse d'halogénure d'aminophosphonium est bien connue et peut être réalisée par exemple par réaction d'un halogénure de phosphonium et d'une amine.

Dans l'étape (b), le sel du métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique est de préférence un halogénure, plus particulièrement un bromure. Le métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique est de préférence le magnésium. Le sel d'un métal appartenant à la 2^{ème} colonne périodique est utilisé dans des proportions telles que le rapport molaire (composé de formule (I) ou (II)/sel) va de 1,5 à 2,5, de préférence de 1,8 à 2,2, encore plus préférentiellement sensiblement égal à 2.

Dans l'étape (c), la récupération du composé organométallique de formule (I) ou (II) obtenu dans l'étape précédente se fait de manière connue en soi, par exemple par évaporation du solvant de synthèse ou par recristallisation dans un solvant ou un mélange de solvants.

L'invention a également pour objet l'utilisation du composé organométallique de formule (I) et (II) comme co-catalyseur dans un système catalytique à base d'un sel métallique de terre rare ou d'un métal appartenant à la 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 8^{ème}, 9^{ème}, 10^{ème} colonne de la classification périodique pour la polymérisation d'éthylène, d' α -oléfine ou de leurs mélanges, en particulier pour la copolymérisation d'un 1,3-diène et d'éthylène ou la copolymérisation d'un 1,3-diène et d'une α -monoléfine.

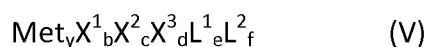
Le système catalytique utile aux besoins de l'invention est à base d'un catalyseur et d'un co-catalyseur, en l'espèce le composé organométallique de formule (I) ou (II).

Le composé organométallique de formule (I) ou (II) est utilisé comme co-catalyseur dans le système catalytique. Il est capable d'activer le catalyseur vis-à-vis de la polymérisation, notamment dans la réaction d'amorçage de polymérisation, sans que la fonction iminophosphorane n'interfère dans la réaction d'amorçage ou dans la réaction de propagation.

Le catalyseur est un sel métallique de terre rare ou d'un métal appartenant à la 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 8^{ème}, 9^{ème}, 10^{ème} colonne de la classification périodique, de préférence un sel de terre rare.

Par terre rare, on entend selon l'invention tout élément de la famille des lanthanides, ou l'yttrium ou le scandium. A titre préférentiel, l'élément de terre rare est choisi parmi les éléments yttrium, néodyme, gadolinium ou samarium, plus préférentiellement le néodyme ou le gadolinium.

Selon une première variante, le catalyseur est un composé de formule (V)



le symbole Met représentant un atome d'un métal appartenant à la 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 8^{ème}, 9^{ème}, 10^{ème} colonne de la classification périodique, tel que le titane, le cobalt, le nickel, le fer ou le scandium ou un atome d'une terre rare;

X¹, X², X³ étant des ligands de type X ou LX, tel qu'un halogénure, un amidure, un alkyle fonctionnel ou non, ou un borohydrure,

L¹ et L² étant des bases de Lewis, telles qu'une molécule de solvant complexée comme un éther, une amine ou du THF ;

y étant un nombre entier égal ou supérieur à 1 ;

b étant un nombre entier égal ou supérieur à 1, dépendant de y et de la valence du métal ;

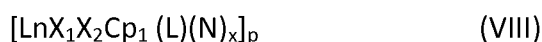
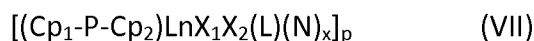
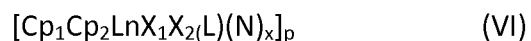
c et d étant des nombres entiers égaux ou supérieurs à 0, dépendant de y et de la valence du métal ;

e et f étant des nombres entiers égaux ou supérieurs à 0.

Dans la définition de L¹ et L², on entend par solvant complexé notamment des éthers, des aminés, des phosphates et des thioéthers. Par exemple, à titre d'aminé, on peut citer la famille des trialkylamines et des aminés aromatiques tels que la pyridine ou encore la pipérazine et ses dérivés. A titre de phosphate, on peut citer par exemple le tri-n-butylphosphate. A titre de thioéther, on peut citer la famille des sulfures de dialkyle tels que le sulfure de diméthyle. A titre d'éther, on peut citer par exemple l'éther diéthylique, 1,2-diéthoxyéthane, 1,2-di-n-propoxyéthane, 1,2-di-n-butoxyéthane, tétrahydrofurane, dioxane, tétrahydropyrane. Plus particulièrement L¹ et L² est un éther, préférentiellement le tétrahydrofurane (THF).

Selon un mode de réalisation particulier de la première variante, le co-catalyseur est utilisé dans le système catalytique dans des proportions telles que le rapport molaire entre le co-catalyseur et le métal de terre rare présente une valeur allant de 1,5 à 20, plus préférentiellement de 2 à 12.

Selon une deuxième variante, le catalyseur est un complexe de formule (VI) ou (VII) qui appartient à la famille des métallocènes ou est un complexe de formule (VIII) qui appartient à la famille des héli-métallocènes :



5

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

où X₁, X₂, sont des ligands de type X ou LX, tel qu'un halogénure, un amidure, un alkyle fonctionnel ou non, ou un borohydrure,

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

où N représente une molécule d'un solvant complexant, tel qu'un éther, où x est un nombre entier ou non qui est supérieur à 0 et où p est un nombre entier qui est égal à 1 ou 2.

15 où, dans la formule (VI), sont reliées à l'atome de métal Ln deux molécules de ligands Cp₁ et Cp₂ identiques ou différentes, constituées chacune d'un groupe cyclopentadiényle ou indényle ou fluorényle qui est substitué ou non,

où, dans la formule (VII), est reliée à l'atome de métal Ln une molécule de ligand, constituée de deux groupes cyclopentadiényle ou indényle ou fluorényle Cp₁ et Cp₂ qui sont substitués ou non et qui sont reliés entre eux par un pont P répondant à la formule M'R'₂, où M' est un
20 élément de la colonne IVA de la classification périodique de Mendeleev, par exemple le silicium, et où R' est un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

où dans la formule (VIII) est reliée à l'atome de métal Ln une molécule de ligand constituée d'un groupe cyclopentadiényle ou indényle ou fluorényle qui est substitué ou non.

25 Selon la deuxième variante, la quantité de co-catalyseur utilisée est généralement indexée sur le taux de métal du métallocène ; un rapport molaire (co-catalyseur / métal du métallocène) allant de préférence de 2 à 100 peut être utilisé, les valeurs les plus faibles étant plus favorables pour l'obtention de polymères de masses molaires élevées.

30 Le composé organométallique de formule (I) ou (II) peut être utilisé comme co-catalyseur dans un système catalytique de polymérisation d'éthylène, d'α-oléfines, notamment de dioléfines comme les 1,3-diènes, plus particulièrement le 1,3-butadiène et l'isoprène, ou leurs mélanges. A titre préférentiel le composé organométallique de formule (I) ou (II) est utilisé dans un système catalytique à base de complexes de lanthanide décrits dans les
35 documents WO 2007054223, WO 2007054224, EP 1092731 A1 et WO 2004035639A1.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

40

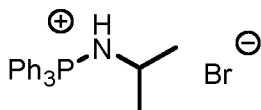
II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II-A- Synthèse de composés organométalliques à base de magnésium :

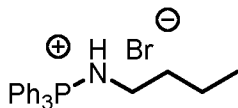
5 L'ensemble des synthèses organométalliques a été réalisé sous atmosphère inerte d'argon, en utilisant soit les techniques de Schlenk soit une boîte à gants. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses sont séchés selon les techniques classiques (distillation sur sodium ou sur tamis moléculaire) et conservés sous atmosphère inerte. Par exemple, le pentane et le THF sont fraîchement distillés sur sodium/benzophénone. L'ensemble des réactifs
10 proviennent de Sigma-Aldrich, Strem et Fluka.

A-1-Synthèse des composés $\text{Ph}_3\text{P-NH-R.Br}$, 1a-b

Le brome (6g, 38.1mmol, 1.9mL) est additionné, à l'aide d'une seringue, à une
15 solution de triphénylphosphine (10g, 38.1mmol) dans le dichlorométhane (200mL) préalablement refroidi à -78°C par un bain acétone/carboglace. Après retrait du bain froid, la solution est agitée 1h, et une suspension jaune apparaît. Puis le bain froid est remis en place, avant d'ajouter la triéthylamine (3.85g, 38.1 mmol, 5.3mL) puis l'amine voulue R-NH_2 , isopropylamine ou n-butylamine (38.1 mmol). Après retrait du bain froid, un précipité blanc
20 de bromure d'ammonium se forme, et la solution est agitée deux heures supplémentaires. La solution est ensuite lavée deux fois avec 80mL d'eau. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane ($2 \times 100\text{mL}$). Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO_4 . Après concentration à 50mL, est additionné de l'éther diéthylique (150mL). Le précipité blanc obtenu est ensuite filtré, puis lavé à l'éther ($3 \times 80\text{mL}$). Après séchage sous vide les
25 composés **1** sont obtenus sous forme de solides blancs.



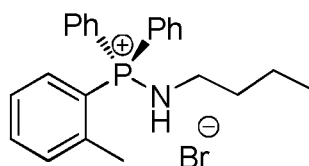
30 **1a**, (M = 400.3) : Rendement : 84 %. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ 36 (s, P). ^1H (CDCl_3) : δ 7.98 (m, 7H, NH and H_{Ar}), 7.71 (m, 3H, H_{Ar}), 7.62 (m, 6H, H_{Ar}), 3.21 (m, 1H, $i\text{Pr}$), 1.42 (d, 6H, $i\text{Pr}$).



35 **1b**, (M = 414.3) : Rendement : 85 %. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ 38 (s, P). ^1H (CDCl_3) : δ 7.99 (m, 1H, NH), 7.84 (m, 9H, H_{Ar}), 7.63 (m, 6H, H_{Ar}), 3.02 (m, 2H, NCH_2), 2.62 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1.18 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.71 (d, 3H, CH_3).
40

A-2-Synthèse des composés aminophosphoniums ($\text{Ph}_2(\text{o-tolyl})\text{PNHRBr}$), **1c**

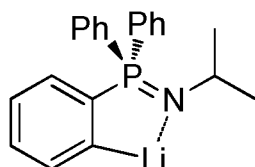
Le composé **1c** est obtenu en suivant la procédure précédemment décrite en utilisant la bisphényl(o-tolyl)phosphine comme précurseur.



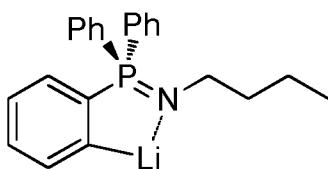
1c : (M=428,3) Rendement = 60%. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ 38 (s, P). ^1H (CDCl_3) : δ 0.744 (t, 1JHH = 7.4Hz, 3H, Bu), 1.2 (m, 2H, Bu), 1.7 (m, 2H, Bu), 2.25 (s, 3H, CH_3), 3.0 (m, 2H, Bu), 7.4 (m, 2H, H_{Ar}), 7.73 (m, 12H, H_{Ar}).

A-3-Synthèse des complexes $[\text{o-C}_6\text{H}_4-(\text{Ph}_2)\text{P=N-R}]\text{Li}$, **3a-b**

Une solution de *n*-butyllithium (3.75mL, 1.6 M / hexane, 6mmol) est additionnée au goutte à goutte, à l'aide d'une seringue, à une suspension de sels d'aminophosphonium (6mmol) dans le toluène (30mL) préalablement refroidi par un bain d'acétone/carboglace. Après retrait du bain froid, la solution est laissée remontée lentement à température ambiante, et agitée pendant 30min. Une coloration d'orange ($\text{R}=\text{tBu}$) à rouge (^iPr , ^nBu) apparaît en fonction du groupement R puis un précipité blanc de sels de lithium. Après centrifugation des sels (15min, 1900tr/min.) le surnageant est prélevé à la pipette en boîte à gants, puis concentrer sur une rampe à vide. Après un lavage au pentane, et une nouvelle centrifugation, un solide jaune claire ($\text{R}=\text{tBu}$, ^iPr) à marron (^nBu) est obtenu. Les produits analysés, sont des solvates obtenus après diffusion de pentane dans une solution concentrée de produit à 25°C (Et_2O ou THF).



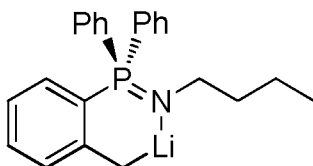
3a : (M=325.3). Rendement : 64%. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (toluene- d_8) : δ 22.6 (s, P). ^1H (C_6D_6) : δ 8.19 (m, 1H, H_{Ar}), 7.71 (m, 4H, H_{Ar}), 7.28 (m, 2H, H_{Ar}), 7.13 (m, 7H, H_{Ar}), 3.28 (m, 1H, H_{CH}), 0.98 (d, 6H, H_{Pr}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 28.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16$ Hz, Me), 46.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11$ Hz, CH), 124.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15$ Hz, *o*-CH (Ph_{LiP})), 128.7 (s, *p*-CH (Ph_{LiP})), 129.6 (s, *p*-CH (Ph_2P)), 131.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15$ Hz, *m*-CH (Ph_2P)), 131.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15$ Hz, *m*-CH (Ph_{LiP})), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz, *o*-CH (Ph_2P)), 135.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 75$ Hz, $\text{C}_{\text{IV}}(\text{Ph}_2\text{P})$), 140.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 26$ Hz, *m*-CH (Ph_{LiP})), 142.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 136$ Hz, $\text{C}_{\text{IV}}(\text{Ph}_{\text{LiP}})$), 190.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 47$ Hz, $\text{CLi}(\text{Ph}_{\text{LiP}})$). Anal. Calc. pour **3a**· Et_2O , $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{LiNPO}$ (399.43) : C, 75.17; H 7.82; N, 3.51. Mesurée: C 74.89, H, 7.69; N, 3.68.



3b : (M=339.3). Rendement : 60%. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (toluène-*d*8) : δ 25.1 (s, P). ^1H (C_6D_6) : δ 8.08 (d, 1H, H_{Ar}), 7.65 (m, 4H, H_{Ar}), 7.38 (m, 6H, H_{Ar}), 7.01 (m, 1H, H_{Ar}), 6.83 (m, 1H, H_{Ar}), 6.64 (m, 1H, H_{Ar}), 2.93 (m, 2H, H_{Bu}), 1.56 (m, 2H, H_{Bu}), 1.33 (m, 2H, H_{Bu}), 0.88 (d, 3H, H_{Bu}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 14.4 (s, CH_3), 21.2 (s, CH_2), 37.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17$ Hz, CH_2), 45.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6$ Hz, CH_2), 124.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15$ Hz, *o*-CH ($\text{Ph}_{\text{Li}}\text{P}$)), 130.9 (s, *m*-CH ($\text{Ph}_{\text{Li}}\text{P}$)), 131.1 (s, *m*-CH (Ph_2P)), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz, *o*-CH (Ph_2P)), 133.9. Anal. Calc. pour **3b**·THF, $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{LiNPO}$ (411.45): C, 75.90; H, 7.59; N, 3.40. Mesurée: C, 75.73; H, 7.92; N, 3.48.

A-4-Synthèse du complexe [o-(tolyl)-(Ph₂)P=N-R]Li, **3c**

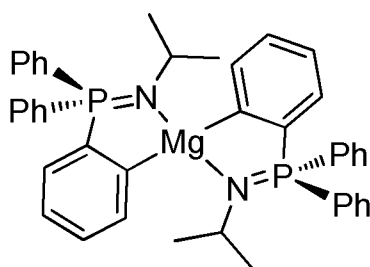
Une solution de *n*-méthyllithium (3.75mL, 1.6 M / Et₂O, 6mmol) est additionnée au goutte à goutte, à l'aide d'une seringue, à une suspension de sels d'aminophosphonium (6mmol) dans le toluène (30mL) préalablement refroidi par un bain d'acétone/carboglâce. Après retrait du bain froid, la solution est laissée remontée lentement à température ambiante, et agitée pendant 30min. Une coloration rouge apparaît en même temps qu'un précipité blanc de sels de lithium. Après centrifugation des sels (15min, 1900tr/min.) le surnageant est prélevé à la pipette en boîte à gants, puis concentrer sur une rampe à vide. Après un lavage au pentane, et une nouvelle centrifugation, un solide rouge est obtenu.



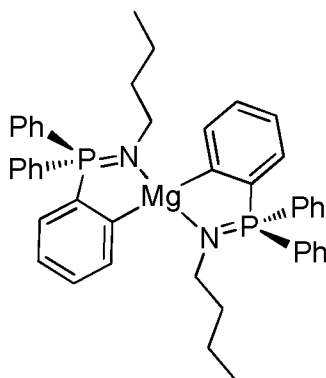
3c : (M=353.3). Rendement : 66%. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF-*d*) : δ 25.4 (s, P). ^1H ($^{31}\text{P}\}$ (THF-*d*) : δ 7.79 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 7.69 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 7.48 (m, 3H), 7.24 (m, 3H), 6.22 (m, 1H), 6.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 5.85 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 5.02 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 3.14 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 2.73 (bs, 1H), 2.68 (bs, 1H), 1.60 (m, 2H, H_{Bu}), 1.40 (m, 2H, H_{Bu}), 0.97 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_{Bu}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF-*d*) : δ 13.70 (s, CH_3), 20.6 (s, CH_2), 38.19 (d, $^3J_{\text{CP}} = 19$ Hz, CH_2), 46.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz, CH_2), 56.98 (s, CH_2Li), 99.90 (d, $^3J = 15$ Hz), 134.48 (s), 120.62 (d, $J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz), 129.07 (s), 128.35 (s), 133.3 (d, $J = 9.1$ Hz), 132.5 (d, $J = 8.9$ Hz), 133 (d, $^1J_{\text{CP}} = 80.3$ Hz), 136.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 180.2$ Hz).

A-5-Synthèses de co-catalyseurs fonctionnalisés à base de magnésium, 4a et 4b.

A une suspension de bromure de magnésium (725mg, 4mmol) dans le toluène (30mL) est additionnée une solution jaune claire à rouge des composés lithiés **3** (8mmol) dans le toluène (20mL) au goutte à goutte dans une boîte à gants. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30minutes, puis les sels sont éliminés par centrifugation. Le surnageant est concentré sous vide, et le solide obtenu est lavé au pentane. Les magnésiens sont obtenus sous forme de solides beige à orange.

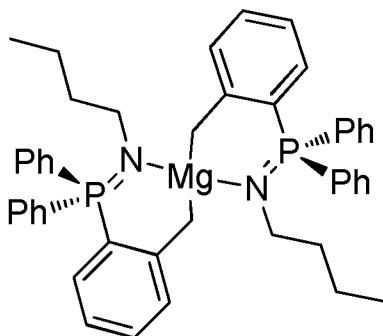


4a, (M=661.1) Rendement = 82%. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Toluène- *d*8) δ 23.95. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (C_6D_6) δ 1.13 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$, Me), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$, Me), 3.54 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$, CH), 7.07 (m, 7H, p-H (Ph_{Mg}), m-H (Ph_2P), p-H (Ph_2P)), 7.39 (m, 2H, m-H (Ph_{Mg}), p-H (Ph_{MgP})), 7.76 (m, 2H, o-H (Ph_2P)), 7.84 (m, 2H, o-H (Ph_2P)), 8.49 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, o-H (Ph_{Mg})). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 27.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11\text{ Hz}$, Me), 28.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11\text{ Hz}$, Me), 46.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5\text{ Hz}$, CH), 124.45 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15\text{ Hz}$, o-CH (Ph_{MgP})), 128.35 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6\text{ Hz}$, m-CH (Ph_2P)), 128.5 (s, p-CH (Ph_{MgP})), 131.0 (s, p-CH (Ph_2P)), 132.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9\text{ Hz}$, o-CH (Ph_2P)), 133.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 51\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{IV}}(\text{Ph}_2\text{P})$), 137.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 129\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{IV}}(\text{Ph}_{\text{MgP}})$), 140.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 26\text{ Hz}$, m-CH (Ph_{MgP})), 184.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 39\text{ Hz}$, CMg (Ph_{MgP})).



4b, (M=689.1) Rendement : 84%. RMN: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 25.79. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (C_6D_6) δ 0.44 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{Hz}$, CH_3), 0.99 (m, 4H, CH_2Me), 1.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 2.9 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, PNCH_2), 6.93 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HP}} = 1.4\text{ Hz}$, p-H (Ph_{MgP})), 7.08 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{Hz}$, $^4J_{\text{HP}} = 0.9\text{ Hz}$, m-H (Ph_{MgP})), 7.25 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, m-H (Ph_{MgP})), 7.49 (m, 12H, p-H (Ph_2P), m-H (Ph_2P)), 7.74 (m, 8H, o-H (Ph_2P)), 7.89 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, o-H (Ph_{MgP})). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF- *d*8) δ 14.0 (s, Me), 21.2 (s, CH_2Me), 37.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 45.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.1\text{Hz}$, PNCH_2), 124.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.3\text{ Hz}$, p-CH (Ph_{MgP})), 128.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 5.1\text{ Hz}$, m-CH (Ph_{MgP})), 129.0 (d,

$^3J_{CP} = 11$ Hz, m-CH (Ph₂P) 129.8 (d, $^2J_{CP} = 24$ Hz, p-CH (Ph₂P)), 131.8 (s, p-CH (Ph₂P)), 132.6 (d, $^1J_{CP} = 80$ Hz, C_{IV}-(Ph₂P)), 133.6 (d, $^2J_{CP} = 11$ Hz, o-(Ph₂P)), 137.8 (d, $^1J_{CP} = 130.5$ Hz, C_{IV}-(Ph_{Mg}P)), 140.5 (d, $^2J_{CP} = 22.5$ Hz, o-CH (Ph_{Mg}P)). Anal. Calc. pour [C₄₄H₄₆N₂P₂Mg] : C 76.69, H 6.73, N 4.07. Anal. mesurée pour [C₄₂H₄₂N₂P₂Mg] : C 76.55, H 6.62, N 3.97.



4c, M=717.1, rendement = 60%. RMN: $^{31}P\{^1H\}$ (THF-*d*8) δ 36.14. $^1H\{^{31}P\}$ (THF-*d*8) δ 0.81 (t, 3H, Me), 1.11 (m, 2H, CH₂Me), 1.51 (m, 2H, CH₂CH₂Me), 1.87 (m, 2H, CH₂Mg), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 6.16 (m, 1H, H_{Ar}), 6.47 (m, 1H, H_{Ar}), 6.90 (m, 1H, H_{Ar}), 7.68 (m, 9H, H_{Ar}), 7.83 (m, 1H, H_{Ar}). $^{13}C\{^1H\}$ (THF-*d*8) δ 13.4 (s, Me), 20.2 (s, CH₂Me), 34.5 (s, CH₂Mg), 37.8 (d, $^3J_{CP} = 11.8$ Hz, CH₂CH₂Me), 46.9 (d, $^2J_{CP} = 7.2$ Hz, PNCH₂), 110.6 (s, C_{Ar}), 125.4 (s, C_{Ar}), 128.6 (d, $J_{CP} = 11.2$ Hz, C_{Ar}), 131.9 (s, C_{Ar}), 133.3 (s, C_{Ar}), 163.1 (d, $J_{CP} = 8.8$ Hz, C_{Ar})

II-B- Synthèse de polymères à partir de co-catalyseurs fonctionnalisés selon l'invention :

Plusieurs polymères ont été préparés à partir des co-catalyseurs fonctionnalisés selon l'invention. Les synthèses sont décrites ci-après. Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté le métallocène (C₅Me₅)₂NdCl₂Li(OEt₂)₂, qui peut être préparé selon les modes opératoires connus de l'homme de l'art, et les métallocènes {Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)₂Li(THF)}₂ et [Me₂SiCpFluNd(μ-BH₄)(THF)] qui peuvent être préparés selon les modes opératoires décrits dans les documents WO 2007054224 et WO 2007054223 respectivement.

Résonance magnétique nucléaire (RMN). La spectroscopie RMN haute résolution a été effectuée sur un spectromètre Bruker DRX 400 opérant à 400 MHz pour le proton. Les acquisitions ont été faites à 363 K en utilisant une sonde 5 mm QNP. Les échantillons ont été analysés à une concentration de 5-15 % en masse. Un mélange de tétrachloroéthylène (TCE) et de benzène deutéré (C₆D₆) (2/1 v/v) a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en unité ppm, relativement au tétraméthylsilane comme référence interne.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les analyses de Chromatographie d'exclusion stérique à haute température (HT-SEC) ont été réalisées en utilisant un appareil Viscotek (de

Malvern Instruments) équipé avec 3 colonnes (PLgel Olexis 300 mm x 7 mm I. D. de Agilent Technologies) et de 3 détecteurs (réfractomètre, viscosimètre et diffusion de la lumière). 200 μ L d'une solution de l'échantillon à une concentration de 5 mg.mL⁻¹ ont été élués dans le 1,2,4-trichlorobenzène en utilisant un débit de 1 mL min⁻¹ à 150°C. La phase mobile a été stabilisée par du 2,6-di(tert-butyl)-4-méthylphénol (200 mg L⁻¹). Le logiciel OmniSEC a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données. Les masses molaires sont calculées en utilisant une courbe de calibration obtenue à partir de polyéthylènes standards (M_p : 170, 395, 750, 1110, 2155, 25000, 77500, 126000 g.mol⁻¹) de Polymer Standard Service (Mainz).

B-1-Synthèses de polyéthylènes fonctionnalisés à partir d'un système catalytique comprenant à titre de co-catalyseur un composé organométallique selon l'invention :

Exemple 1

Dans un ballon contenant 350 mL de toluène sec, on introduit 3,15 g (4.76 mmol) de co-catalyseur MgR_2 **4a** ($M=661,1$ g/mol) dissous dans 25 ml de toluène. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 20,7 mg de composé $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li.(OEt_2)_2$ (32 μ mol) dans 25 ml de toluène.

Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 17.2 g de polyéthylène fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 2350 g.mol⁻¹, le taux de chaînes fonctionnalisées étant de 87%, calculé à partir de l'analyse RMN, notamment à partir de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le polymère.

Exemple 2

Dans un ballon contenant 350 mL de toluène sec, on introduit 3,29g (4.77 mmol) de co-catalyseur MgR_2 **4b** ($M=689,1$ g/mol) dissous dans 25 ml de toluène. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 20,7 mg de composé $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ (32 μ mol) dans 25 ml de toluène.

Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 16,8 g de polyéthylène fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre

de 2100 g.mol⁻¹, le taux de chaînes fonctionnalisées étant de 81% calculé à partir de l'analyse RMN, notamment à partir de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le polymère.

.

5

Exemple 3

Dans un ballon contenant 350 mL de toluène sec, on introduit 3,42g (4.77 mmol) de co-catalyseur MgR₂ **4c** (M=717,1 g/mol) dissous dans 25 ml de toluène. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 20,7 mg de composé (C₅Me₅)₂NdCl₂Li.(OEt₂)₂ (32 µmol) dans 25 ml de toluène.

Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 15.7 g de polyéthylène fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 1900 g.mol⁻¹, le taux de chaînes fonctionnalisées étant de 88%, calculé à partir de l'analyse RMN, notamment à partir de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le polymère.

Exemple 4

Dans un ballon contenant 350 mL de méthylcyclohexane sec, on introduit 3,15 g (4.76 mmol) de co-catalyseur MgR₂ **4a** (M=661,1 g/mol) dispersés dans 25 ml de méthylcyclohexane.

La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 28,9 mg de [{Me₂SiFlu₂Nd(µ-BH₄)₂Li(THF)}₂] (45 µmol) dans 25 ml de méthylcyclohexane. Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir.

Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 21,8 g de polyéthylène fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 3150 g.mol⁻¹, le taux de chaînes fonctionnalisées étant de 72% calculé à partir de l'analyse RMN, notamment de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le polymère.

Exemple 5

Dans un ballon contenant 350 mL de méthylcyclohexane sec, on introduit 3,29g (4.77 mmol) de co-catalyseur MgR_2 **4b** ($M=689,1$ g/mol) dispersés dans 25 ml de méthylcyclohexane. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 28,9 mg de $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li(THF)}\}_2]$ (45 μmol) dans 25 ml de méthylcyclohexane. Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 24,1 g de polyéthylène fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 3200 g.mol^{-1} , le taux de chaîne fonctionnalisées étant de 77% calculé à partir de l'analyse RMN, notamment de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le polymère.

Exemple 6

Dans un ballon contenant 350 mL de méthylcyclohexane sec, on introduit 3,42g (4.77 mmol) de co-catalyseur MgR_2 **4c** ($M=717,1$ g/mol) dissous dans 25 ml de méthylcyclohexane. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 28,9 mg de $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li(THF)}\}_2]$ (45 μmol) dans 25 ml de méthylcyclohexane. Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 21,9 g de polyéthylène fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 2900 g.mol^{-1} , le taux de chaînes fonctionnalisées étant de 88% calculé à partir de l'analyse RMN, notamment de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le polymère.

B-2-Synthèses de copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène fonctionnalisés en présence d'un système catalytique comprenant à titre de co-catalyseur un composé organométallique selon l'invention :

Exemple 7

Dans un ballon contenant 350 mL de toluène sec, on introduit 3,15 g (4.76 mmol) de co-catalyseur MgR_2 **4a** ($M=661,1$ g/mol) dissous dans 25 ml de toluène. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une

solution de 26,0 mg de composé $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$ (50,3 μmol) dans 25 ml de toluène.

Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars avec un mélange gazeux d'éthylène et de 1,3-butadiène, comprenant 5% molaire de 1,3-butadiène et chauffé à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Après 60 minutes de réaction, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le copolymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 26.2 g de copolymère fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 8050 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le taux de chaînes fonctionnalisées étant de 96%, calculé à partir de l'analyse RMN, notamment de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le copolymère.

Exemple 8

Dans un ballon contenant 350 mL de méthylcyclohexane sec, on introduit 3,15 g (4.76 mmol) de co-catalyseur MgR_2 **4a** ($M=661,1$ g/mol) dispersés dans 25 ml de méthylcyclohexane.

La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 28,9 mg de $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}_2]$ (45 μmol) dans 25 ml de méthylcyclohexane. Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars avec un mélange gazeux d'éthylène et de 1,3-butadiène, comprenant 5% molaire de 1,3-butadiène et chauffé à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir.

Après 60 minutes de polymérisation, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 12,9 g de copolymère fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 4550 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le taux de chaînes fonctionnalisées étant de 78%, calculée à partir de l'analyse RMN, notamment de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le copolymère.

Exemple 9

Dans un ballon contenant 350 mL de méthylcyclohexane sec, on introduit 3,29g (4.77 mmol) de co-catalyseur MgR_2 **4b** ($M=689,1$ g/mol) dispersés dans 25 ml de méthylcyclohexane. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 28,9 mg de $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}_2]$ (45 μmol) dans 25 ml de méthylcyclohexane. Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars avec un mélange gazeux d'éthylène et de 1,3-butadiène, comprenant 5% molaire de 1,3-butadiène et chauffé à 70°C.. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Après 60 minutes de polymérisation, le réacteur est

dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

On récupère 10,3 g de copolymère fonctionnalisé de masse molaire moyenne en nombre de 4400 g.mol⁻¹, le taux de chaîne fonctionnalisées étant de 92% calculé à partir de l'analyse RMN, notamment de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane porté par le copolymère.

Exemple 10

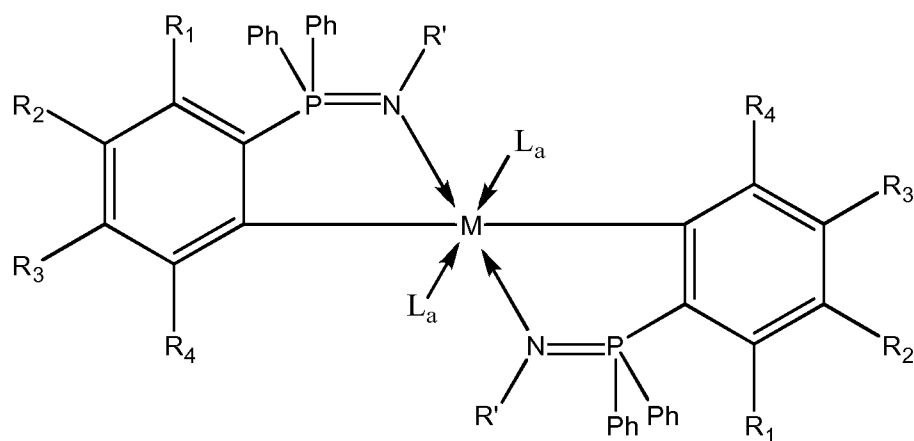
10 Dans un ballon contenant 350 mL de méthylcyclohexane sec, on introduit 3,42g (4.77 mmol) de co-catalyseur MgR₂ **4c** (M=717,1 g/mol) dissous dans 25 ml de méthylcyclohexane. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL. On transfère ensuite une solution de 28,7 mg de [{Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)₂Li(THF)}₂] (45 μmol) dans 25 ml de méthylcyclohexane. Puis l'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars
15 avec un mélange gazeux d'éthylène et de 1,3-butadiène, comprenant 5% molaire de 1,3-butadiène et chauffé à 70°C.. La pression est maintenue constante dans le réacteur pendant la polymérisation à l'aide d'un réservoir. Après 60 minutes de polymérisation, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C. 10 ml d'une solution de méthanol/HCl sont ajoutés et le milieu est agité pendant 10 minutes. Le polymère est ensuite filtré, lavé au
20 méthanol puis séché.

On récupère 19,6 g de copolymère fonctionnalisé de de masse molaire moyenne en nombre de 6700 g.mol⁻¹, le taux de chaîne fonctionnalisées étant de 91% calculé à partir de l'analyse RMN, notamment de l'intégration des protons aromatiques dérivés du motif iminophosphorane, porté par le copolymère.

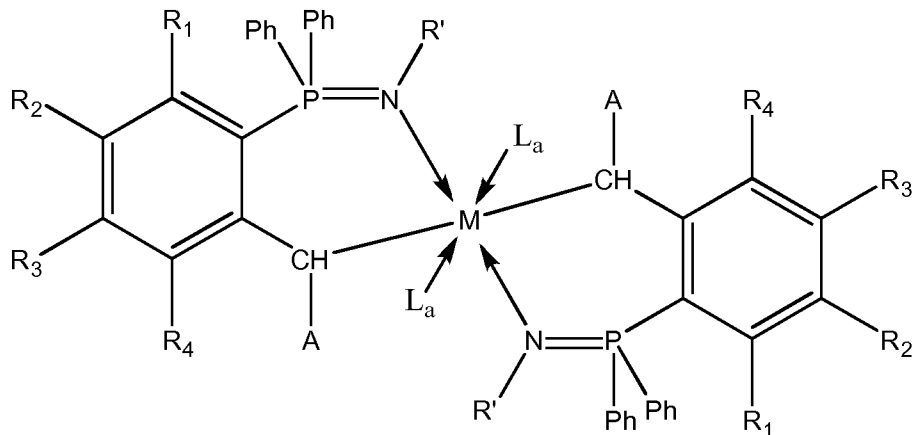
25

REVENDECATIONS

1. Composé organométallique répondant à la formule (I) ou (II) :



(I)



(II)

- M désignant un atome d'un métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique, choisi parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra;
- R₁, R₂, R₃, R₄, identiques ou différents entre eux, étant des atomes d'hydrogène ou des substituants alkyles, linéaires ou ramifiés, ou aryles, substitués ou non, éventuellement liés entre eux (R_i est alors lié à R_{i+1}) pour former au moins un cycle composé de 5 ou 6 atomes, ou au moins un noyau aromatique;

- R' désignant un substituant alkyle, linéaire ou ramifié, ou aromatique, substitué ou non, ou trialkylsilyle ;
- Ph désignant un substituant phényle, substitué ou non ;
- L étant une base de Lewis ;
- 5 - a étant un nombre entier qui vaut 0, 1, 2, 3 ou 4,
- A désignant un atome d'hydrogène, un substituant alkyle, linéaire ou ramifié, ou aromatique, substitué ou non, ou trialkylsilyle.

2. Composé organométallique selon la revendication 1 dans lequel M désigne un atome de magnésium, Mg.

3. Composé organométallique selon la revendication 1 ou 2 dans lequel R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont des atomes d'hydrogène.

4. Composé organométallique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel A est un atome d'hydrogène.

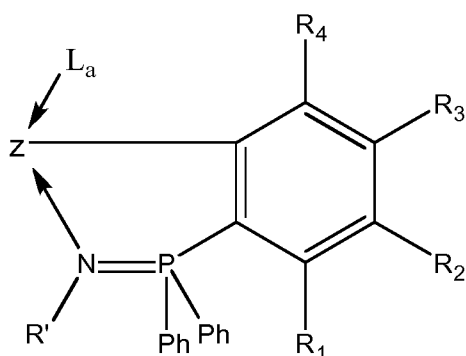
5. Composé organométallique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel R' est un alkyle en C_1 - C_4 , de préférence isopropyle ou n-butyle.

6. Composé organométallique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel a vaut 0.

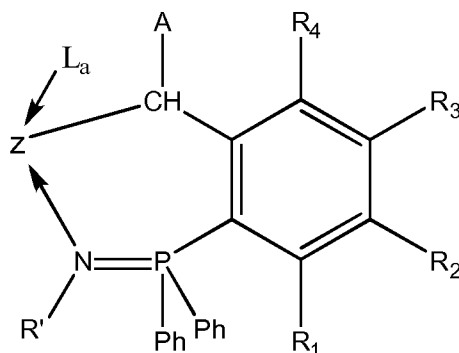
7. Composé organométallique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel Ph désigne un phényle.

8. Procédé de synthèse du composé organométallique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7 qui comprend les étapes suivantes (a), (b) et (c) :

(a) la synthèse d'un sel à base d'un métal alcalin répondant à la formule (III) ou (IV) :



(III)



(IV)

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R' , Ph, A, L et a étant tels que définis dans les formule (I) ou (II) ; Z étant un atome de lithium, de sodium ou de potassium ;

(b) la réaction du composé de formule (III) ou (IV) obtenu dans l'étape précédente sur un sel d'un métal appartenant à la 2^{ème} colonne de la classification périodique, choisi parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba, et Ra;

(c) la récupération du composé organométallique de formule (I) ou (II) obtenu.

9. Utilisation du composé organométallique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme co-catalyseur dans un système catalytique à base d'un sel métallique de terre rare ou d'un métal appartenant à la 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 8^{ème}, 9^{ème}, 10^{ème} colonne de la classification périodique pour la polymérisation d'éthylène, d' α -oléfine ou de leurs mélanges.

10. Utilisation du composé organométallique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme co-catalyseur dans un système catalytique à base d'un sel métallique de terre rare ou d'un métal appartenant à la 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème}, 8^{ème}, 9^{ème}, 10^{ème} colonne de la classification périodique pour la copolymérisation d'un 1,3-diène et d'éthylène ou pour la copolymérisation d'un 1,3-diène et d'une α -monoléfine.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/081780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F9/535 C07F3/02 C08F36/06 C08F10/02
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 987 838 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; CPE LYON F) 13 September 2013 (2013-09-13) the whole document	1-10
A	ELSA MARTINEZ-ARRIPE ET AL: "Synthesis and Characterization of Bidentate Rare-Earth Iminophosphorane o -Aryl Complexes and Their Behavior As Catalysts for the Polymerization of 1,3-Butadiene", ORGANOMETALLICS, vol. 31, no. 13, 9 July 2012 (2012-07-09), pages 4854-4861, XP055363481, US ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om300389v the whole document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2018

Date of mailing of the international search report

20/03/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diederen, Jeroen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/081780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2987838	A1	13-09-2013	CA 2864742 A1 19-09-2013
			CN 104254548 A 31-12-2014
			DK 2825573 T3 31-07-2017
			EP 2825573 A1 21-01-2015
			ES 2624134 T3 13-07-2017
			FR 2987838 A1 13-09-2013
			HU E033236 T2 28-11-2017
			JP 6131279 B2 17-05-2017
			JP 2015510018 A 02-04-2015
			PL 2825573 T3 31-07-2017
			PT 2825573 T 08-05-2017
			US 2015038647 A1 05-02-2015
			WO 2013135314 A1 19-09-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/081780

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F9/535 C07F3/02 C08F36/06 C08F10/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07F C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 987 838 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; CPE LYON F) 13 septembre 2013 (2013-09-13) le document en entier -----	1-10
A	ELSA MARTINEZ-ARRIPE ET AL: "Synthesis and Characterization of Bidentate Rare-Earth Iminophosphorane o -Aryl Complexes and Their Behavior As Catalysts for the Polymerization of 1,3-Butadiene", ORGANOMETALLICS, vol. 31, no. 13, 9 juillet 2012 (2012-07-09), pages 4854-4861, XP055363481, US ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om300389v le document en entier -----	1-10
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 mars 2018	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/03/2018	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Diederren, Jeroen	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/081780

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2987838	A1	13-09-2013	CA 2864742 A1 19-09-2013
			CN 104254548 A 31-12-2014
			DK 2825573 T3 31-07-2017
			EP 2825573 A1 21-01-2015
			ES 2624134 T3 13-07-2017
			FR 2987838 A1 13-09-2013
			HU E033236 T2 28-11-2017
			JP 6131279 B2 17-05-2017
			JP 2015510018 A 02-04-2015
			PL 2825573 T3 31-07-2017
			PT 2825573 T 08-05-2017
			US 2015038647 A1 05-02-2015
			WO 2013135314 A1 19-09-2013
