

①② **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ Système catalytique à base d'un complexe du fer et son utilisation pour la polymérisation de diènes conjugués.

②② Date de dépôt : 14.10.22.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions —FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement public à caractère scientifique
et technologique FR, Ecole Supérieure de Chimie Physique
Electronique de LYON Association Loi 1901 FR, Institut
National des Sciences Appliquées de Lyon Etablissement
public national scientifique, culturel et professionnel FR et
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 Etablissement
public national à caractère scientifique culturel et
professionnel — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 19.04.24 Bulletin 24/16.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 04.10.24 Bulletin 24/40.

⑦② Inventeur(s) : VAULTIER Florent, HALL Nicolas,
MONTEIL Vincent et RAYNAUD Jean.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN (SAS), CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPST), Ecole
Supérieure de Chimie Physique Electronique de LYON
Association Loi 1901, Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon (EPSCP), UNIVERSITE CLAUDE
BERNARD LYON 1 (EPSCP).

⑦④ Mandataire(s) : MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.



Description

Titre de l'invention : Système catalytique à base d'un complexe du fer et son utilisation pour la polymérisation de diènes conjugués

DOMAINE DE L'INVENTION

- [0001] La présente invention concerne l'utilisation d'un complexe du fer dans les procédés de polymérisation de diènes conjugués. En particulier, la présente invention concerne un système catalytique à base d'un complexe du fer et son procédé de préparation, ainsi que son utilisation pour la polymérisation de diènes conjugués.
- [0002] ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE
- [0003] La polymérisation stéréospécifique de diènes conjugués au moyen de systèmes catalytiques à base de composés métalliques est connue et largement décrite dans la littérature.
- [0004] D'un point de vue industriel, les principaux métaux couramment utilisés pour la polymérisation du butadiène sont le Ni, le Ti, le Co et le Nd. Le développement récent des systèmes industriels de polymérisation du butadiène s'est concentré sur les systèmes à base de néodyme. Or, le néodyme est une terre rare dont les ressources naturelles sont limitées, plus que les autres métaux utilisés pour la polymérisation catalytique. En outre, en dehors de son utilisation pour la polymérisation industrielle du butadiène, le néodyme est également très largement utilisé pour la fabrication d'aimants permanents notamment dans les éoliennes, les disques durs, les moteurs électriques de voitures hybrides, etc. Il est donc devenu nécessaire de trouver des alternatives viables économiquement pour continuer à produire du polybutadiène de haute qualité à une échelle industrielle.
- [0005] Conscients de cette problématique, divers groupes de recherche ont proposé par le passé de se tourner vers des méthodes de synthèse stéréospécifique de polymères de diènes conjugués qui soient moins chères et plus respectueuses de l'environnement. Des systèmes de polymérisation de diènes conjugués à base de métaux abondants, recyclables et peu coûteux ont ainsi été développés. Le fer est un de ces métaux.
- [0006] Par exemple, US20140011971A1 décrit la préparation de polyisoprène en utilisant un système catalytique à base d'un complexe du fer comprenant un ligand aminé bidenté. Également, le document CN112442092A décrit des complexes du fer comprenant un ligand aminé bidenté et son utilisation pour la polymérisation stéréospécifique de diène conjugué, en particulier le butadiène.
- [0007] L'article "Cis-1,4 Specific Polymerization of 1,3-butadiene using PNP-pincer Ligated Iron(II) Complexes" par Ryo Tanaka, Kenshi Ikeda, Yuushou Nakayama, et Takeshi Shiono dans Chemistry Letters, 2019 (48), pp 525-28, décrit un autre type de complexe

du fer pour la polymérisation stéréospécifique de butadiène, celui-ci comprenant un ligand "pince" de type PNP.

[0008] Les systèmes catalytiques à base de complexe du fer, proposés jusqu'à présent, reposent sur des chimies de ligands complexes souvent incompatibles avec une exploitation industrielle. Ces complexes du fer sont en outre généralement peu solubles dans les solvants aliphatiques utiles à la polymérisation de diènes conjugués à l'échelle industrielle.

[0009] Il est une préoccupation constante de trouver de nouvelles méthodes de synthèse stéréospécifique de diènes conjugués qui possèdent une empreinte environnementale restreinte tout en restant économiquement intéressantes pour la production industrielle de polydiènes, en particulier de polymères du butadiène ou de l'isoprène.

[0010] Poursuivant leurs efforts de recherche d'une polymérisation industrielle moins coûteuse et plus vertueuse des diènes conjugués, les Demanderesses ont découvert que l'utilisation d'un composé particulier du fer permet de polymériser les diènes conjugués avec efficacité dans les solvants aliphatiques, utilisés habituellement à l'échelle industrielle, et d'obtenir des polymères stéréoréguliers. Ce complexe du fer présente l'avantage d'utiliser un métal abondant, recyclable et peu coûteux, avantage couplé avec une chimie de ligand simple avec peu d'étape de synthèse.

[0011] BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0012] Un premier objet de l'invention est l'utilisation d'un complexe du fer de formule (I)

$$\text{Fe}(\text{N}(\text{R})_2)_2 \text{ (I)}$$

dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C1-C20, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C3-C20, substitué ou non, un radical aromatique en C6-C20, substitué ou non, ou un radical silyle de formule $-\text{Si}(\text{R}')_3$ dans laquelle les symboles R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C1-C20, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C3-C20, substitué ou non, ou un radical aromatique en C6-C20, substitué ou non,

pour la polymérisation de diènes conjugués.

[0013] Un deuxième objet de l'invention est un système catalytique comprenant un tel complexe du fer, un solvant, un agent cationisant et un agent alkylant.

[0014] Un troisième objet de l'invention est un procédé de synthèse d'un polymère diénique utilisant un tel système catalytique.

[0015] DEFINITIONS

[0016] Dans la présente description, les termes suivants ont les significations ci-après, sauf indication contraire :

[0017] L'expression « en Cx-Cy » pour un radical hydrocarboné signifie que ledit radical

comprend x à y atomes de carbone.

- [0018] Les termes « radical », « groupe » et « groupement » sont équivalents et interchangeables.
- [0019] « radical aliphatique » désigne un radical hydrocarboné, acyclique ou cyclique, saturé ou insaturé, à l'exclusion des radicaux aromatiques, comprenant de préférence ici 1 à 20 atomes de carbone. Le radical aliphatique peut être linéaire ou ramifié. Des exemples de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés incluent les groupements alkyles en C1-C20, les groupements alcényles en C2-C20 et les groupements alcynyles en C2-C20.
- [0020] « alkyle » désigne un radical hydrocarboné saturé monovalent, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple le radical méthyle, éthyle, les radicaux propyles, butyles, pentyles, hexyles, heptyles, octyles, nonyles et décyles.
- [0021] « alcényle » désigne un radical hydrocarboné monovalent comprenant au moins une double liaison, ledit radical étant linéaire ou ramifié et comportant de préférence ici de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, par exemple le radical éthényle, vinyle, butényle ou 2-propène-1-yl (allyle).
- [0022] « alcynyle » désigne un radical hydrocarboné monovalent comprenant au moins une triple liaison, ledit radical étant linéaire ou ramifié et comportant de préférence ici de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, par exemple le radical éthyne, propynyle et butynyle.
- [0023] « radical cycloaliphatique » désigne un radical aliphatique mono- ou polycyclique comprenant de préférence ici de 3 à 20 atomes, saturé ou insaturé. Des exemples de radicaux cycloaliphatiques incluent les groupements cycloalkyles en C3-C20 et les groupements cycloalcényles en C3-C20.
- [0024] « cycloalkyle » désigne un radical hydrocarboné saturé monocyclique comprenant de préférence ici de 3 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Des exemples de radicaux cycloalkyles incluent le radical cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle.
- [0025] « cycloalcényle » désigne un radical hydrocarboné monocyclique comprenant au moins une double liaison et comprenant de préférence ici de 3 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone.
- [0026] « radical aromatique » désigne un radical aromatique mono- ou polycyclique comprenant de préférence ici de 5 à 20 chaînons. Des exemples de radicaux aromatiques incluent les groupements aryles.
- [0027] « aryle » désigne un radical hydrocarboné aromatique mono- ou polycyclique comprenant de préférence ici de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone. Des exemples de radicaux aryles incluent le radical phényle et le

radical naphthyle.

[0028] La notation « (halo) » précédant un radical signifie que celui-ci comprend ou ne comprend pas un atome d'halogène. Par exemple le radical (halo)aryle englobe le radical aryle et le radical aryle halogéné.

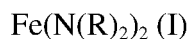
[0029] Par « atome d'halogène » on entend un atome choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0030] Un premier objet de l'invention est l'utilisation d'un complexe du fer pour la polymérisation de diènes conjugués.

[0031] A/ Complexe du fer

[0032] Le complexe du fer utile au besoin de la présente invention est un composé de formule (I) :



[0033] dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C1-C20, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C3-C20, substitué ou non, un radical aromatique en C6-C20, substitué ou non, ou un radical silyle, substitué ou non de formule $-\text{Si}(\text{R}')_3$ dans laquelle les symboles R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C1-C20, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C3-C20, substitué ou non, ou un radical aromatique en C6-C20, substitué ou non.

[0034] De tels composés métalliques du fer sont notamment utilisés dans WO 2019008279 pour leur activité catalytique dans l'hydrosilylation et/ou la silylation déshydrogénante de composés organopolysiloxanes avec un composé comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle.

[0035] Les radicaux aliphatique, cycloaliphatique et aromatique définissant R et R' peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène, les (halo)cycloalkyles en C3-C6, les (halo)aryles en C6-C14.

[0036] Le radical cycloaliphatique et le radical aromatique définissant R et R' peuvent en outre ou alternativement être substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les (halo)alkyles en C1-C10, les (halo)aralkyles en C7-C12, les (halo)alcényles en C2-C10 et les (halo)alcynyles en C2-C10.

[0037] Selon certains modes de réalisation, dans la formule (I) ci-dessus, chaque R représente un radical silyle de formule $-\text{Si}(\text{R}')_3$ dans laquelle chaque R' représente indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C20, de préférence un radical alkyle en C1-C10, par exemple un radical méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle, iso-butyle ou tert-butyle.

- [0038] Selon certains modes de réalisation, dans la formule (I) ci-dessus, chaque R représente un radical trialkylsilyle de formule $-\text{Si}(\text{R}')_3$ dans laquelle chaque R' représente un radical alkyle en C1-C4, par exemple un radical méthyle.
- [0039] Selon certains modes de réalisation, le complexe du fer de formule (I) est un bis[N,N-bis(trialkylsilyl)amidure] de fer (II), en particulier le bis[N,N-bis(triméthylsilyl)amidure] de fer (II).
- [0040] Préparation du complexe du fer :
- [0041] Le complexe du fer de formule (I) peut être préparé de manière connue selon un procédé simple de réaction d'un halogénure du fer, par exemple le chlorure ou bromure de fer, en présence de THF avec un amidure de lithium de formule $\text{Li-N}(\text{SiR}_3)_2$. Un tel procédé est par exemple décrit dans WO2013043912A2, ou encore dans l'article Andersen, R. A.; Faegri, K.; Green, J. C.; Haaland, A.; Lappert, M. F.; Leung, W. P.; Rypdal, K. Inorg. Chem. 1988, 27 (10), 1782-1786, en ce qui concerne la synthèse de $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$.
- [0042] Selon l'invention, le complexe du fer de formule (I) est utilisé pour la polymérisation de diènes conjugués, en particulier des 1,3-diènes, de préférence du butadiène, de l'isoprène ou de leurs mélanges.
- [0043] Pour les besoins de l'invention, le complexe du fer de formule (I) est alors avantageusement utilisé au sein d'un système catalytique.
- [0044] B/ Système catalytique
- [0045] Ainsi, la présente invention concerne également un tel système catalytique qui comprend :
- [0046] - un complexe du fer de formule (I)
 $\text{Fe}(\text{N}(\text{R})_2)_2$ (I)
 - un solvant,
 - un agent cationisant, et
 - un agent alkylant.
- [0047] a) Solvant du système catalytique
- [0048] Le solvant du système catalytique est choisi de sorte que tous les autres composants du système catalytique soient solubles dans ledit solvant.
- [0049] Selon les modes de réalisation, le solvant du système catalytique est choisi :
 - parmi les solvants aprotiques polaires choisis parmi les éthers, les amines et leurs mélanges ; ou
 - parmi les solvants apolaires aliphatiques, solvants apolaires aromatiques et leurs mélanges.
- [0050] Ainsi, selon certains modes de réalisation, le solvant du système catalytique est un solvant apolaire aliphatique, un solvant apolaire aromatique ou un mélange d'un solvant apolaire aliphatique et d'un solvant apolaire aromatique. A titre d'exemple, le

solvant du système catalytique peut être le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le toluène, le benzène et leurs mélanges. De préférence, selon ces modes de réalisation, le solvant du système catalytique est aromatique, plus préférentiellement alors le solvant est le toluène. Selon ces modes de réalisation, la stéréospécificité du système catalytique favorise l'insertion en position 1,4-cis des monomères 1,3-diènes et donc la formation de poly-1,3-diènes majoritairement cis.

[0051] Également, selon d'autres modes de réalisation, le solvant du système catalytique est un solvant aprotique polaire choisi parmi les éthers, les amines et leurs mélanges, de préférence alors le solvant du système catalytique est un éther, plus préférentiellement un dérivé du tétrahydrofurane (THF) par exemple le méthyltétrahydrofurane. Selon ces modes de réalisation, la stéréospécificité du système catalytique favorise l'insertion en position 1,4-trans des monomères 1,3-diènes et donc la formation de poly-1,3-diènes majoritairement trans.

[0052] b) Agent alkylant

[0053] Le système catalytique selon l'invention comprend également un agent alkylant. L'agent alkylant peut être n'importe quel agent alkylant communément employé pour la polymérisation de monomères diènes conjugués.

[0054] Plus particulièrement, l'agent alkylant peut être un agent alkylant organométallique de métaux des groupes 1, 2, 12 et 13 du tableau périodique selon l'IUPAC (décembre 2018).

[0055] Des exemples de tels agents alkylants incluent les agents alkylants appartenant au groupe constitué par les alkyles magnésium, alkyles lithium, alkyles de zinc, alkyles aluminium, réactifs de Grignard et les mélanges de ces constituants.

[0056] Des agents alkylants appartenant au groupe des alkylaluminium peuvent être représentés par la formule (II) suivante : $(Ra)_m \cdot Al(ORb)_n \cdot H_p \cdot X_{q'}$ (II)

[0057] dans laquelle :

[0058] - Ra et Rb sont identiques ou différents et représentent chacun un groupe hydrocarboné de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence un groupe hydrocarboné de 1 à 4 atomes de carbone ;

- X est un atome d'halogène ; et

- m', n', p' et q' sont des nombres satisfaisant aux conditions suivantes :

$$0 < m' \leq 3,$$

$$0 \leq n' < 3,$$

$$0 \leq p' < 3,$$

$$0 \leq q' < 3 \text{ et}$$

$$m' + n' + p' + q' = 3.$$

[0059] Tout particulièrement, les alkyles aluminium de formule (II) peuvent être des composés représentés par les formules suivantes :

[0060] i) $(Ra)_m \cdot Al(ORb)_{3-m'}$

dans laquelle Ra et Rb sont identiques ou différents et représentent chacun un groupe hydrocarboné de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence un groupe hydrocarboné de 1 à 4 atomes de carbone ; et m' est de préférence un nombre satisfaisant à la condition de $1,5 \leq m' \leq 3$;

[0061] ii) $(Ra)_m \cdot AlX_{3-m'}$

dans laquelle Ra est un groupe hydrocarboné de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence un groupe hydrocarboné de 1 à 4 atomes de carbone ; X est un atome d'halogène ; et m' est de préférence un nombre satisfaisant à la condition de $0 < m' < 3$;

[0062] iii) $(Ra)_m \cdot AlH_{3-m'}$

dans laquelle Ra est un groupe hydrocarboné de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence un groupe hydrocarboné de 1 à 4 atomes de carbone ; et m' est de préférence un nombre satisfaisant à la condition de $2 \leq m' < 3$;

[0063] iv) $(Ra)_m \cdot Al(ORb)_n \cdot X_{q'}$

dans laquelle Ra et Rb peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe hydrocarboné de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence un groupe hydrocarboné de 1 à 4 atomes de carbone ; X est un atome d'halogène ; et m' , n' et q' sont des nombres satisfaisant aux conditions de $0 < m' \leq 3$, $0 \leq n' < 3$, $0 \leq q' < 3$ et $m' + n' + q' = 3$.

[0064] Des exemples particuliers des composés alkylaluminium comprennent:

- les tri-n-alkylaluminium, tels que le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le tripropylaluminium, le tripentylaluminium, le trihexylaluminium, le trioctylaluminium et le tridécylaluminium;
- les trialkylaluminium à chaîne ramifiée, tels que triisopropylaluminium, triisobutylaluminium, tri-sec-butylaluminium, tri-tert-butylaluminium, tri-2-méthylbutylaluminium, tri-3-méthylbutylaluminium, tri-neopentylaluminium, tri-2-méthylpentylaluminium, tri-3-méthylpentylaluminium, tri-4-méthylpentylaluminium, le tri-2-méthylhexylaluminium, le tri-3-méthylhexylaluminium et le tri-2-éthylhexylaluminium;
- les tricycloalkylaluminium, tels que le tricyclohexylaluminium et le tricyclooctylaluminium;
- les triarylaluminium, tels que le triphénylaluminium et le tritolylaluminium;
- les trialcénylaluminium représentés par la formule $(i-C_4H_9)_a Al(b-C_5H_{10})_c$ (où a, b et c sont des nombres positifs et $c \geq 2x$), tels que l'isoprénylaluminium;
- les alcoolates d'alkylaluminium, tels que le méthoxyde d'isobutylaluminium, l'éthoxyde d'isobutylaluminium et l'isopropoxyde d'isobutylaluminium;
- les alcoolates de dialkylaluminium, tels que le méthylate de diméthylaluminium, l'éthoxyde de diéthylaluminium et le butoxyde de dibutylaluminium;

- les sesquialkoxides d'alkylaluminium, tels que le sesquiéthoxyde d'éthylaluminium et le sesquibutoxyde de butylaluminium;
 - les alkylaluminium partiellement alcoylés ayant une composition moyenne représentée par $Ra_2.5Al(ORb)_0.5$; encore appelés aluminoxanes, par exemple le méthylaluminoxane (MAO), l'éthylaluminoxane, l'isobutylaluminoxane, le triisobutylaluminoxane; et
 - les aryloxydes de dialkylaluminium, tels que le phénoxyde de diéthylaluminium, le diéthylaluminium (2,6-di-t-butyl-4-méthylphénoxyde), l'éthylaluminiumbis (2,6-di-t-butyl-4-méthylphénoxyde), le diisobutylaluminium (2,6-di-t-butyl-4-méthylphénoxyde) et isobutylaluminium bis (2,6-di-t-butyl-4-méthylphénoxyde);
 - les halogénures de dialkylaluminium, tels que le chlorure de diméthylaluminium, le chlorure de diéthylaluminium, le chlorure de dibutylaluminium, le bromure de diéthylaluminium et le chlorure de diisobutylaluminium;
 - les sesquihalogénures d'alkylaluminium, tels que le sesquichlorure d'éthylaluminium, le sesquichlorure de butylaluminium et le sesquibromure d'éthylaluminium ;
 - les alkylaluminium partiellement halogénés, tels que le dichlorure d'éthylaluminium, le dichlorure de propylaluminium et le dibromure de butylaluminium;
 - les hydrures de dialkylaluminium, tels que l'hydruire de diéthylaluminium et l'hydruire de diisobutylaluminium;
 - les alkylaluminium partiellement hydrogénés, par exemple les dihydrures d'alkylaluminium, tels que le dihydruire d'éthylaluminium et le dihydruire de propylaluminium;
- et
- les alkylaluminium partiellement alcoylés et halogénés, tels que l'éthoxychlorure d'éthylaluminium, le butoxychlorure de butylaluminium et l'éthoxybromure d'éthylaluminium.

[0065] Des agents alkylants appartenant au groupe des alkyles magnésium, alkyles de zinc ou alkyles de Cd (groupe 2 ou du groupe 12) peuvent être représentés par la formule suivante : $RaRbM$, dans laquelle Ra et Rb peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe hydrocarboné de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence un groupe hydrocarboné de 1 à 4 atomes de carbone ; et M est Mg, Zn ou Cd.

[0066] Selon certains modes de réalisation, l'agent alkylant est un alkylaluminium de formule (II) tel que défini plus haut. Des exemples d'alkylaluminium préférés incluent :

- les aluminoxanes, tels que le méthylaluminoxane (MAO), l'éthylaluminoxane, l'isobutylaluminoxane, le triisobutylaluminoxane;
- les tri-alkylaluminium de formule $Al(C_1-C_{10}\text{-alkyl})_3$, tels que le triméthyla-

luminium, triéthylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-isopropylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-isobutylaluminium (TiBA), tri-t-butylaluminium, tri-n-pentylaluminium, tri-neopentylaluminium, tri-n-hexyl-aluminium, tri-cyclohexylaluminium, tri-n-octylaluminium, de préférence le tri-isobutylaluminium;

- les hydrures de dialkylaluminium de formule $(Al(C1-C10-alkyl)_2H)$, tels que l'hydruire de diéthylaluminium (HDiBA), l'hydruire de diisopropylaluminium, l'hydruire de di-n-propylaluminium, l'hydruire de di-isobutylaluminium, l'hydruire de di-n-butylaluminium, l'hydruire de di-n-octylaluminium, de préférence l'hydruire de diisobutylaluminium;
- les monohalogénures d'alkylaluminium, tel que le chlorure de diéthylaluminium (CDEA).

- [0067] Selon certains modes de réalisation, l'agent alkylant est un tri-alkyle aluminium de formule $Al(C1-C10-alkyl)_3$, tels que le triméthylaluminium, triéthylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-isopropylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-isobutylaluminium (TiBA), tri-t-butylaluminium, tri-n-pentylaluminium, tri-neopentylaluminium, tri-n-hexyl-aluminium, tri-cyclohexylaluminium, tri-n-octylaluminium, de préférence le tri-isobutylaluminium.
- [0068] Selon certains modes de réalisation, l'agent alkylant est un hydruire de dialkylaluminium de formule $(Al(C1-C10-alkyl)_2H)$, tels que l'hydruire de diéthylaluminium, l'hydruire de diisopropylaluminium, l'hydruire de di-n-propylaluminium, l'hydruire de di-isobutylaluminium, l'hydruire de di-n-butylaluminium, l'hydruire de di-n-octylaluminium, de préférence l'hydruire de diisobutylaluminium.
- [0069] Les agents alkylants mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plus.
- [0070] Selon certains modes de réalisation, le rapport molaire (agent alkylant)/(complexe du fer) est de préférence supérieur ou égal à 5/1.
- [0071] L'homme du métier comprendra qu'il n'y a pas de limite maximale au domaine de valeurs de ce rapport molaire. En effet, il n'y a pas de valeur maximale, même préférentielle, pour ce rapport molaire (agent alkylant)/(complexe du fer) qui soit imposée par une désactivation du système catalytique dans les procédés de polymérisation de diènes conjugués.
- [0072] c) Agent cationisant
- [0073] Le système catalytique selon l'invention comprend également un agent cationisant. L'agent cationisant peut être n'importe quel agent cationisant communément employé pour la polymérisation des oléfines.
- [0074] Selon certains modes de réalisation, le co-catalyseur peut être un agent cationisant de formule (III) suivante: $[Q]^+ [B(Ri)_4]^-$ (III),
dans laquelle

- [Q]⁺ est un proton, un cation carbonium ou un de ses dérivés substitués (carbocation primaire, secondaire ou tertiaire), un cation ammonium ou un de ses dérivés substitués (ammonium primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire), un cation oxonium ou un de ses dérivés substitués, un cation phosphonium, un cation cycloheptyltriényle, un cation métallocénium d'un métal de transition tel qu'un cation ferrocénium, ou similaire ;
- B est le symbole du bore ;
- chaque Ri représente indépendamment l'un de l'autre un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C1-C20, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C3-C20, substitué ou non, ou un radical aromatique en C6-C20, substitué ou non.

[0075] Dans cette définition, le radical aliphatique linéaire ou ramifié, le radical cycloaliphatique et le radical aromatique en C6-C20 peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène, les groupements alkyles en C1-C5 ou les groupements perfluoroalkyles en C1-C5.

[0076] Selon certains modes de réalisation, Ri représente un groupe aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène, les groupements alkyles en C1-C5 ou les groupements perfluoroalkylés en C1-C5.

[0077] Selon certains modes de réalisation, Ri représente indépendamment un groupement phényle, tolyle, mésityle, xilyle, substitué ou non, plus particulièrement un groupement pentafluorophényle.

[0078] Selon certains modes de réalisation, les quatre Ri sont identiques. Selon certains modes de réalisation, les quatre Ri sont des groupements pentafluorophényle.

[0079] Des exemples d'anion [B(Ri)₄] incluent les alkyltris(pentafluorophényl) borate, le tétrakis(pentafluorophényle)borate et le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate.

[0080] Des exemples de cations carbonium incluent de manière non-limitative les cations carbonium tri-substitués, tels que le cation triphénylcarbonium, le cation tri(méthylphényl) carbonium et le cation tri(diméthylphényl) carbonium.

[0081] Des exemples de cations ammonium incluent de manière non-limitative les cations ammonium primaires, secondaires et tertiaires. Des exemples de cations ammonium secondaires incluent les dialkylammonium et diarylammonium, par exemple le cation diméthylammonium, diéthylammonium, di(isopropyl) ammonium, le cation dicyclohexylammonium et le cation diphénylammonium. Des exemples de cations ammonium tertiaires incluent les trialkyles ammonium, par exemple le cation triméthylammonium, le cation triéthylammonium, le cation tripropylammonium et le cation tributylammonium (en particulier tri(n-butyl)ammonium). Des exemples de cations ammonium incluent également les cations anilinium et leurs dérivés, tels que le cation anilinium, les cations N-alkylanilinium et N, N-dialkylanilinium, tels que le cation N-méthylanilinium, N,N-diméthylanilinium, le cation N, N-diéthylanilinium, le cation N,

N-2,4,6-pentaméthylanilinium, le cation p-bromo-N,N-diméthylanilinium et le cation p-nitro-N,N-diméthylanilinium.

- [0082] Des exemples de cations phosphonium incluent de manière non-limitative les cations triarylphosphonium, tels que le cation triphénylphosphonium, le cation tri(méthylphényl) phosphonium et le cation tri(diméthylphényl) phosphonium.
- [0083] Selon certains modes de réalisation, le cation [Q]⁺ est un cation carbonium ou un cation ammonium tel que décrits ci-dessus, de préférence [Q]⁺ est le cation triphényl-carbonium, le cation N, N-diméthylanilinium ou le cation N, N-diéthylanilinium.
- [0084] Selon certains modes de réalisation, l'agent cationisant peut donc être un sel d'ammonium trialkyl-substitué, un sel de N, N-dialkylanilinium, un sel de dialkylammonium ou un sel de carbonium tri-substitué.
- [0085] Des exemples d'agent cationisant de formule (III) incluent le triéthylammoniumtétra(phényl) borate, le tripropylammoniumtétra(phényl)borate, le tri(n-butyl) ammoniumtétra(phényl)borate, le triméthylammoniumtétra(p-tolyl)borate, le triméthylammoniumtétra(o-tolyl))borate, le tri(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophényl) borate, le tripropylammoniumtetrakis(o, p-diméthylphényl)borate, le tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(m, m-diméthylphényl)borate, le tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(p- trifluorométhylphényl) borate, le tri(n-butyl) ammoniumtétrakis(3,5-ditrifluorométhylphényl)borate, le tri(n-butyl) ammoniumtétra(o-tolyl)borate, le N,N-diméthylaniliniumtétra(phényl)borate, le N,N-diméthylanilinium tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate, le N,N-diéthylaniliniumtétra(phényl) borate, le N,N-2,4,6-pentaméthylaniliniumtétra(phényl)borate, le di(1-propyl)ammoniumtétrakis (pentafluorophényl)borate, le dicyclohexylammoniumtetra(phényl)borate, le triphényl-carboniumtétrakis(pentafluorophényl) borate, le triphénylcarbonium tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)-phényl]borate, le N, N-diméthylaniliniumtétrakis (pentafluorophényl)borate, le ferrocéniumtétrakis(pentafluorophényl)borate, le triphénylcarbéniumpentaphénylcyclopentadiényle, le N, N-diéthylaniliniumpentaphénylcyclopentadiényle.
- [0086] L'agent cationisant est de préférence un sel d'ammonium trialkyl-substitué, un sel de N, N-dialkylanilinium, un sel de dialkylammonium ou un sel de carbonium tri-substitué, de préférence l'agent cationisant est le diméthylanilinium tétrakis(pentafluorophényl)borate ou le tétrakis(pentafluorophényl)borate de trityle.
- [0087] Les agents cationisants mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plus.
- [0088] Selon certains modes de réalisation, le rapport molaire (agent cationisant)/(complexe du fer) est de préférence inférieur ou égal à 2/1; plus préférentiellement ce rapport molaire est compris dans un domaine de valeur allant de 1/1 à 2/1.

[0089] C/ Préparation du système catalytique

[0090] Le procédé de préparation du système catalytique décrit ci-dessus fait également l'objet de l'invention.

[0091] a) Pré-mélange

[0092] Les constituants du système catalytique peuvent être pré-mélangés avant d'être mis en contact avec le ou les monomère(s) à polymériser. Les constituants du système catalytique sont mélangés en introduisant dans le solvant du système catalytique, le complexe du fer et l'agent cationisant. Ce mélange est ensuite mis en contact avec l'agent alkylant pendant un temps compris entre 0 et 120 minutes, à une température allant de 10°C à 60°C, généralement à la température ambiante (autour de 23°C), de manière à obtenir un catalyseur pré-mélangé. Le catalyseur pré-mélangé ainsi obtenu est ensuite mis en contact avec le ou les monomère(s) à polymériser éventuellement en solution dans le solvant de polymérisation.

[0093] b) Préparation in situ en deux étapes

[0094] L'agent alkylant peut dans un premier temps être mélangé avec les monomères à polymériser. Le complexe du fer de formule (I), pré-mélangé à l'agent cationisant dans le solvant du système catalytique pendant un temps compris entre 0 et 120 minutes, à une température allant de 10°C à 60°C, généralement à la température ambiante (autour de 23°C), est ensuite ajouté pour conduire la réaction de polymérisation.

[0095] c) Préparation in situ

[0096] Dans un premier temps, une solution du complexe du fer de formule (I) et une solution de l'agent cationisant peuvent être ajoutées en même temps ou successivement aux monomères à polymériser. Dans un deuxième temps, une solution de l'agent alkylant est ajoutée au milieu. Les solvants des solutions de chaque composant du système catalytique peuvent être identiques ou différents et choisis parmi les solvants du système catalytique définis plus haut.

[0097] D/ Polymérisation

[0098] Le système catalytique de la présente invention peut être employé dans les procédés de polymérisation de diènes conjugués. Les monomères à polymériser peuvent alors être mis en contact avec le système catalytique conforme à l'invention.

[0099] Les monomères à polymériser sont choisis dans le groupe des monomères constitués par les diènes conjugués.

[0100] Selon certains modes de réalisation, les diènes conjugués utilisés comme monomères à polymériser sont de préférence les 1,3-diènes ayant de 4 à 15 atomes de carbone. L'utilisation du système catalytique selon l'invention permet en effet de synthétiser des polymères de 1,3-diènes stéréospécifiques, favorisant l'insertion 1,4-cis ou 1,4-trans des monomères en fonction de la nature du solvant du système catalytique.

[0101] A titre de monomères 1,3-diènes conviennent notamment les 1,3-diènes ayant de 4 à

12 atomes de carbone, tels que par exemple le butadiène, l'isoprène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, etc...

- [0102] A titre de monomères 1,3-diènes conviennent également les terpènes linéaires tels que notamment les monoterpènes (C₁₀H₁₆) linéaires, comme le myrcène, les sesquiterpènes (C₁₅H₂₄) linéaires, comme le farnésène etc....
- [0103] Selon certains modes de réalisation de l'invention, le monomère diène conjugué à polymériser est le butadiène ou l'isoprène.
- [0104] Selon certains modes de réalisation de l'invention, l'étape de polymérisation du procédé est une étape de d'homopolymérisation d'un monomère diène conjugué en présence d'un système catalytique tel que décrit plus haut.
- [0105] Selon certains modes de réalisation de l'invention, l'étape de polymérisation du procédé est une étape de copolymérisation d'au moins un monomère diène conjugué en présence d'un système catalytique tel que décrit plus haut. Le monomère diène conjugué est alors copolymérisé avec au moins un autre monomère. A titre d'un autre monomère convient par exemple un monomère 1,3-diène ayant 4 à 15 atomes de carbone tel que défini plus haut, différent du premier monomère 1,3-diène.
- [0106] L'étape de polymérisation peut être effectuée de manière connue, en continu ou en discontinu, en masse ou en solution, généralement et de manière connue à une température comprise de préférence d'au moins 40°C et de préférence d'au plus 120°C, plus préférentiellement d'au plus 100°C.
- [0107] L'étape de polymérisation peut être effectuée dans un solvant organique classiquement utilisé pour la polymérisation de monomères diéniques. Par solvant organique, on entend selon l'invention un solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isooctane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène, ou les mélanges de ces solvants. Il convient de noter que les solvants non-aromatiques sont particulièrement préférés. Ceci d'autant plus que le complexe du fer de formule (I) utile au besoin de l'invention est soluble dans les solvants aliphatiques et alicycliques.
- [0108] Le système catalytique tel que décrit plus haut selon tous ses modes de réalisation est utilisé pour la polymérisation dans un milieu réactionnel comprenant les monomères à polymériser et, le cas échéant, le solvant de polymérisation.
- [0109] Selon certains modes de réalisation de l'invention, l'étape de polymérisation du procédé est précédée d'une étape de neutralisation des impuretés du milieu réactionnel. Dans le cadre de l'invention, cette étape peut se faire par addition d'une quantité prédéterminée d'un composé organique de l'aluminium de formule (II), indépendamment de

l'introduction du système catalytique utilisé pour la réaction de polymérisation. Ce composé organique de l'aluminium peut être identique ou différent du composé organique de l'aluminium utilisé comme agent alkylant du système catalytique.

[0110] On notera que l'ajout de ce composé organique de l'aluminium permet de s'affranchir des impuretés présentes dans le milieu de polymérisation provenant des monomères ou du solvant de polymérisation, et de ne pas pénaliser l'activité du système catalytique, de sorte à minimiser la dispersion des caractéristiques de l'élastomère obtenu notamment des masses moléculaires.

[0111] L'homme du métier comprendra que lorsqu'un tel composé est ajouté au milieu de polymérisation, il est ajouté au moins dans des quantités qui dépendent du degré de pureté des composants du milieu de polymérisation, composé notamment du solvant, le cas échéant, et des monomères.

[0112] 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 la présente invention, donnés à titre indicatif et non limitatif.

EXEMPLES

[0113] Définition des abréviations :

THF = tétrahydrofurane

Me = méthyle

TBAr^F = tétrakis(pentafluorophényl)borate de trityle

ABAr^F = tétrakis(pentafluorophényl)borate N,N-diméthylanilinium

MCH = méthylcyclohexane

TiBA = tri-isobutylaluminium

DiBAH = hydrure de di-isobutylaluminium

TEA = triéthylaluminium

diBHT = 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol

[0114] Mesures et tests utilisés

[0115] Le rendement :

[0116] Le rendement de la polymérisation (noté " η pol (%)") est calculé via le rapport entre la masse du polymère isolé à la fin de la réaction et la masse de monomères introduite dans le réacteur.

[Math 1]

$$\eta = \frac{m_{\text{polymère}}}{m_{\text{monomères}}}$$

[0117] $m_{\text{monomères}}$ qui représente la masse de monomères introduite dans le réacteur,

$m_{\text{polymère}}$ qui représente la masse de polymère obtenu.

[0118] Spectroscopie RMN haute résolution

[0119] La microstructure des élastomères est caractérisée par la technique de spectroscopie

RMN haute résolution.

- [0120] La spectroscopie RMN haute résolution des polymères a été effectuée sur un spectromètre Bruker 400 Avance III opérant à 400 MHz équipé d'une sonde BBFO 5 mm pour le proton et sur un spectromètre Bruker 400 Avance II opérant à 400 MHz équipé d'une sonde PSEX 13C 10 mm pour le carbone. Les acquisitions ont été faites dans un mélange de tétrachloroéthylène (TCE) et de chloroforme deutéré (CDCl_3) (2/1 v/v) à 298 K ou dans le chloroforme. Les échantillons ont été analysés à une concentration de 1 % en masse pour le proton et 5 % en masse pour le carbone. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, relativement au signal proton du chloroforme deutéré à 7,26 ppm et au signal du carbone du TCE fixé à 120,65 ppm.
- [0121] Mesure de la masse molaire des échantillons
- [0122] La technique SEC (« Size Exclusion Chromatography ») permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.
- [0123] Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($D = M_w/M_n$) calculé.
- [0124] Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées avec un appareil Viscotek (Malvern Instruments) équipé de 3 colonnes (SDVB, 5 μm , 300 x 7,5 mm de Polymer Standard Service), d'une colonne de garde et de 3 détecteurs (réfractomètre et viscosimètre différentiels, et diffusion de la lumière). 1 mL d'une solution de l'échantillon de concentration 5 mg mL⁻¹ dans le THF a été filtré sur une membrane PTFE de 0,45 μm . 100 μL de cette solution ont été élués dans le THF en utilisant un débit de 0,8 mL min⁻¹ à une température de 35 °C. Le logiciel OmniSEC a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données. Les masses molaires en nombre (M_n) et en masse (M_w) des polymères ainsi que leur dispersité ($\mathcal{D}$) ont été calculées en utilisant une courbe de calibration à partir de polystyrènes standards (M_p : 1 306 à 2 520 000 g mol⁻¹) de Polymer Standard Service (Mainz).
- [0125] 1. Synthèse du composé bisamidure de fer(II) :
- [0126] Le bis(triméthylsilyl)amidure de fer de formule $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ est synthétisé selon le mode opératoire décrit par Andersen, R. A.; Faegri, K.; Green, J. C.; Haaland, A.; Lappert, M. F.; Leung, W. P.; Rypdal, K. *Inorg. Chem.* 1988, 27 (10), 1782-1786.
- [0127] Dans les modes de synthèse qui suivent, les équivalents sont exprimés comme le rapport molaire du réactif donné au composé bisamidure de fer(II) préparé.
- [0128] 2. Activation du complexe du fer et procédé de polymérisation du butadiène :
- [0129] Le bis[N,N-bis(triméthylsilyl)amidure] de fer (II) stocké en boîte à gants est pesé (40

mg, 0.108 mmol) dans un Schlenk. L'agent cationisant : tétrakis(pentafluorophényl)borate de trityle (TBAr^F), ou tétrakis(pentafluorophényl)borate de N,N-diméthylaniline (ABAr^F) le cas échéant, est ajouté selon les proportions figurant dans le tableau 1 (par exemple pour 1 éq. soit 0.108 mmol: 99,6 mg TBAr^F et 86.5 mg ABAr^F). Un volume d'un solvant sec, tels qu'indiqués dans le tableau 1, est ajouté.

[0130] Indépendamment, 0.81 mL d'une solution d'alkylaluminium (triisobutyl aluminium, 1.33 M, 10 éq. ou hydruure de diisobutylaluminium 1.51 M, 10 éq.) dans le méthylcyclohexane (MCH) est mélangé à 100 mL de MCH. Ce mélange est introduit dans un réacteur inerté. Le mélange est fortement agité pendant 10 min. Le réacteur est ensuite placé sous pression réduite à l'aide d'une pompe à palettes avant d'ajouter 30 mL de butadiène (361.84 mmol, 3350 éq.) qui sont préalablement condensés dans une ampoule après passage dans un piège d'alumine, puis évaporés vers le réacteur. Une fois l'introduction du monomère terminée, le réacteur est chauffé à 60°C.

[0131] La solution de complexe du fer et d'agent cationisant, pré-activée après 2 heures d'agitation, est introduite dans le réacteur. Une fois le catalyseur introduit, la polymérisation dure 1 à 4 heures à 60°C.

[0132] En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité dans une solution de diBHT dans le méthanol. Le polymère est ensuite séché et conservé à 4°C.

Le récapitulatif des essais et l'analyse des polybutadiènes obtenus sont reportés dans le tableau 1.

[0133] [Tableaux1]

Agent cationisant	Rapport molaire Agent cationisant/ complexe du fer	Solvant système catalytique	Volume de solvant du système catalytique (ml)	Agent alkylant	tr (h)	η pol (%)	Ratio cis/trans	%1,2	Mw (kg.mol-1 Eq PS)	D
TBAr ^F	1,1	toluène	40	TIBA	4	35	84/16	5,5	137,8	2,6
TBAr ^F	1,1	toluène	20	TIBA	1	37	86/16	5,2	109,8	2,7
TBAr ^F	1,0	toluène	10	TIBA	1	34	86/14	5,0	115,1	2,5
TBAr ^F	2,5	toluène	15	TIBA	4	20	86/14	6,2	63,5	3,0
TBAr ^F	1,1	toluène	15	HDIBA	1	26	88/12	5,9	87,2	2,3
ABAr ^F	1,0	diéthyliether	10	TIBA	1	54	29/71	9,5	61,5	2,2
TBAr ^F	1,0	MeTHF	10	TIBA	1	23	3/97	5,2	nd*	nd*

[0134] rapport molaire [Al]/[Fe]= 10 ;
 Monomère M= butadiène, 30 mL, 361 mmol,
 rapport molaire [M]/[Fe]= 3350;
 Agent cationisant= [CPh₃][B(C₆F₅)₄] (TBAr^F) ou [HNPhMe₂][B(C₆F₅)₄] (ABAr^F);
 Température de polymérisation= 60°C
 η pol = rendement de la polymérisation

tr = temps de réaction

nd* = non défini, le polymère ne pouvant être solubilisé pour la mesure

[0135] 3. Activation du complexe du fer et Procédé de polymérisation de l'isoprène :

[0136] Le bis[N,N-bis(triméthylsilyl)amidure] de fer (II) stocké en boîte à gants est pesé (20 mg, 0.054 mmol) dans un Schlenk, il est solubilisé dans le MCH (25 mL), de même, 1 équivalent de TBAr^F (50 mg, 0.054 mmol) est solubilisé dans le toluène (7mL). Les deux solutions sont ajoutées dans 27 mL d'isoprène (18.4 g, 5000 eq). Après quelques secondes, une solution d'alkyl aluminium est ajoutée (TiBA, 0.59 mL, 0.91 M, 10 éq. ou TEA 0.54 mL, 1 M, 10 éq.). Le mélange est ensuite agité jusqu'à la température indiquée dans le tableau 2, la réaction dure 4 heures.

En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité dans une solution de diBHT dans le méthanol. Le polymère est ensuite séché et conservé à 4°C.

[0137] [Tableaux2]

Al	T°C poly.	η (%)	Microstructure			Mw (kg.mol- 1 eq. PS)	$\bar{D}$
			1,4-cis	1,4-trans	3,4		
TiBA	35	11.5	68	8	24	23.2	2.0
TiBA	60	25,9	66	7	27	13.0	2.1
TEA	25	9.8	66	8	26	27.3	1.7
TEA	60	11.0	70	6	24	18.7	2.0

Revendications

- [Revendication 1] Utilisation d'un complexe du fer de formule (I)
- $$\text{Fe}(\text{N}(\text{R})_2)_2 \text{ (I)}$$
- dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C₃-C₂₀, substitué ou non, un radical aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non, ou un radical silyle de formule -Si(R')₃ dans laquelle les symboles R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C₃-C₂₀, substitué ou non, ou un radical aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non,
- pour la polymérisation de diènes conjugués.
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, représentent un radical silyle de formule -Si(R')₃ dans laquelle les symboles R', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence un radical alkyle en C₁-C₄.
- [Revendication 3] Système catalytique pour la polymérisation de diènes conjugués comprenant :
- un complexe du fer de formule (I)
- $$\text{Fe}(\text{N}(\text{R})_2)_2 \text{ (I)}$$
- un solvant,
 - un agent cationisant, et
 - un agent alkylant,
- dans la formule (I), les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C₃-C₂₀, substitué ou non, un radical aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non, ou un radical silyle de formule -Si(R')₃ dans laquelle les symboles R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C₃-C₂₀, substitué ou non, ou un radical aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non.
- [Revendication 4] Système catalytique selon la revendication 3 dans lequel les symboles

R, identiques ou différents, représentent un radical silyle de formule $\text{Si}(\text{R}')_3$ dans laquelle les symboles R' , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, de préférence un radical méthyle.

[Revendication 5] Système catalytique selon la revendication 3 ou 4 dans lequel le solvant est un solvant apolaire aliphatique, un solvant apolaire aromatique, ou un mélange d'un solvant apolaire aliphatique et d'un solvant apolaire aromatique.

[Revendication 6] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 dans lequel le solvant est un solvant apolaire aromatique, de préférence le toluène.

[Revendication 7] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 dans lequel le solvant est un solvant aprotique polaire choisi parmi les éthers et les amines et leurs mélanges, de préférence le solvant aprotique polaire est choisi parmi les éthers.

[Revendication 8] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 7 dans lequel l'agent alkylant est choisi parmi les alkyles aluminium représentés par la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- Ra et Rb sont identiques ou différents et représentent chacun un groupe hydrocarboné de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence un groupe hydrocarboné de 1 à 4 atomes de carbone ;
- X est un atome d'halogène ; et
- m' , n' , p' et q' sont des nombres satisfaisant aux conditions suivantes :
 $0 < m' \leq 3$,
 $0 \leq n' < 3$,
 $0 \leq p' < 3$,
 $0 \leq q' < 3$ et
 $m' + n' + p' + q' = 3$.

[Revendication 9] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 8 dans lequel l'agent alkylant est choisi parmi les trialkylaluminium de formule $\text{Al}(\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-alkyl})_3$, et les hydrures de dialkylaluminium de formule $(\text{Al}(\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-alkyl})_2\text{H})$.

[Revendication 10] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 9 dans lequel le rapport molaire de (agent alkylant / complexe du fer de formule (I)) est supérieur ou égal à 5/1.

[Revendication 11] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 10

dans lequel l'agent cationisant est choisi parmi les composés représentés par la formule (III) :



dans laquelle

- $[Q]^+$ est un proton, un cation carbonium ou un de ses dérivés substitués (carbocation primaire, secondaire ou tertiaire), un cation ammonium ou un de ses dérivés substitués (ammonium primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire), un cation oxonium ou un de ses dérivés substitués, un cation phosphonium, un cation cycloheptyltriényle, un cation métallo-cénium d'un métal de transition.

- B est le symbole du bore

- chaque Ri représente indépendamment l'un de l'autre un radical aliphatique linéaire ou ramifié en C_1 - C_{20} , substitué ou non, un radical cycloaliphatique en C_3 - C_{20} , substitué ou non, ou un radical aromatique en C_6 - C_{20} , substitué ou non.

[Revendication 12] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 11 dans lequel l'agent cationisant est un sel d'ammonium trialkyl-substitué, un sel de N, N-dialkylanilinium, un sel de dialkylammonium ou un sel de carbonium tri-substitué, de préférence l'agent cationisant est le diméthylanilinium tetrakis(pentafluorophényl)borate ou le tetrakis(pentafluorophényl)borate de trityle.

[Revendication 13] Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 3 à 12 dans lequel le rapport molaire de (agent cationisant / complexe du fer de formule (I)) est inférieur ou égal à 2/1.

[Revendication 14] Procédé de synthèse d'un polymère diénique comprenant la réaction de polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué, de préférence un monomère 1,3-diène, en présence d'un système catalytique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 3 à 13.

[Revendication 15] Procédé selon la revendication 14 dans lequel le monomère diène conjugué est le butadiène, l'isoprène ou un mélange de butadiène et d'isoprène.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

XIAOJIAN LI ET AL: "Isoprene Polymerization on Iron Nanoparticles Confined in Carbon Nanotubes", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, JOHN WILEY & SONS, INC, DE, vol. 21, no. 48, 16 octobre 2015 (2015-10-16), pages 17437-17444, XP071877732, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/CHEM.201501165

CN 102 532 378 A (CHANGCHUN APPLIED CHEMISTRY) 4 juillet 2012 (2012-07-04) & DATABASE WPI Week 201266 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-K99714 & CN 102 532 378 A (CHINESE ACAD SCI CHANGCHUN INST APPL CHE) 4 juillet 2012 (2012-07-04)

AVENT A G ET AL: "SYNTHESIS, STRUCTURES, CHARACTERIZATION, DYNAMIC BEHAVIOR, AND REACTIONS OF NOVEL LATE TRANSITION METAL(II) 1-AZAALLYLS", ORGANOMETALLICS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 23, no. 11, 24 mai 2004 (2004-05-24), pages 2591-2600, XP001199990, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/OM0498955

SIDDIQUI SHEEMA ET AL: "Iron-Based Catalyst for Borylation of Unactivated Alkyl Halides without Using Highly Basic Organometallic Reagents", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 86, no. 2, 15 janvier 2021 (2021-01-15), pages 1948-1954, XP93045329, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/acs.joc.0c02364

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT