

(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
15 mars 2018 (15.03.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/046853 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 4/70 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)

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.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/052373

(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), eurasien (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).

(22) Date de dépôt international :
07 septembre 2017 (07.09.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1658297 07 septembre 2016 (07.09.2016) FR

Publiée:

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

(71) Déposants : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 [—/FR] ; 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69100 VILLEURBANNE (FR). CPE LYON FORMATION CONTINUE ET RECHERCHE [FR/—] ; 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69100 VILLEURBANNE (FR).

(72) Inventeurs : NORSIC, Sébastien ; 37 Rue Sainte Geneviève, 69006 Lyon (FR). MONTEIL, Vincent ; 12 Rue Carry, 69003 Lyon (FR). RAYNAUD, Jean ; 3 Rue Louis Fort, Résidence de l'Orneline, 2ème étage, 69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : RENARD, Emmanuelle et al. ; 25, rue Louis le Grand, 75002 PARIS (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,

(54) Title: COBALT OR NICKEL PRE-CATALYST AND USE THEREOF IN OLEFIN POLYMERISATION

(54) Titre : PRÉ-CATALYSEUR À BASE DE COBALT OU DE NICKEL ET SON UTILISATION DANS LA POLYMÉRISATION D'OLÉFINES

(57) Abstract: The invention relates to a pre-catalyst for olefin polymerisation, of formula $M_u M^{alc}_v X_w (LA)_y (LB)_z$, wherein M is the cobalt or the nickel; Malc is an alkali metal and/or an alkaline-earth metal; X is an anion; LA is a Lewis acid; LB is a Lewis base; u is comprised between 0.001 and 10; v is an integer > 1; w is comprised between 1 and 20; y is comprised between 0 and 10; and z is comprised between 0 and 10. The invention also relates to a method for preparing said pre-catalyst, as well as the use thereof in a method for polymerising ethylene or propene or for copolymerising ethylene or propene with at least one (polar and/or apolar) α -olefin.

(57) Abrégé : L'invention concerne une pré-catalyseur pour la polymérisation d'oléfines, de formule $M_u M^{alc}_v X_w (LA)_y (LB)_z$; M étant le cobalt ou le nickel; Malc étant un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux; - X étant un anion; LA étant un acide de Lewis; LB étant une base de Lewis; u étant compris entre 0,001 et 10; v étant un nombre entier > 1; - w étant compris entre 1 et 20; y étant compris entre 0 et 10; z étant compris entre 0 et 10. Elle concerne également un procédé de préparation de ce pré-catalyseur, ainsi que son utilisation dans un procédé de polymérisation de l'éthylène ou du propène ou de copolymérisation de l'éthylène ou du propène avec au moins une α -oléfine (polaire et/ou apolaire).



WO 2018/046853 A1

PRE-CATALYSEUR A BASE DE COBALT OU DE NICKEL ET SON UTILISATION DANS LA POLYMERISATION D'OLEFINES

DOMAINE DE L'INVENTION

5

La présente invention concerne un pré-catalyseur à base de cobalt ou de nickel, son procédé d'obtention, et son utilisation dans la polymérisation ou la copolymérisation d'oléfines (principalement éthylène et propène) et d'autres monomères vinyliques (i.e. autres α -oléfines apolaires dont 1,3-diènes et styrène et α -oléfines polaires telles que les esters de vinyles, les éthers de vinyles ou les halogénures de vinyles...).

10

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

Typiquement, la polymérisation d'oléfines (i.e. éthylène et α -oléfines) pour obtenir le HDPE et le LLDPE (respectivement polyéthylène haute densité ou "high density polyethylene" et polyéthylène linéaire basse densité ou "linear low density polyethylene") est réalisée en milieu homogène ou hétérogène, et en présence d'un des catalyseurs suivants :

15

- un système catalytique multi-sites de type Ziegler-Natta, notamment avec un métal du groupe IV tel que le titane ;
- un système catalytique multi-sites de type Phillips à base de chrome ; ou
- un système catalytique mono-site de type métallocène, notamment avec un métal du groupe IV tel que le titane ou le zirconium.

20

Les systèmes catalytiques multi-sites de type Ziegler-Natta et Phillips permettent d'obtenir des polyoléfines dont la distribution de taille (dispersité) est relativement large et présente en particulier de hautes masses molaires, ce qui confère aux polymères de très bonnes propriétés mécaniques (hautes masses molaires) et une mise en forme relativement aisée. La catalyse Ziegler-Natta est donc une méthode de choix pour la synthèse de polyoléfines de type HDPE et LLDPE. De plus, les systèmes catalytiques Ziegler-Natta et Phillips sont des systèmes catalytiques solides parfaitement adaptés aux procédés industriels existants (phase gaz, Dispersion ou « slurry »...).

25

30

Les systèmes catalytiques mono-site de type métallocène permettent d'obtenir des polyoléfines d'architectures contrôlées ayant une distribution de masses molaires étroite et présentant des chaînes potentiellement très linéaires donc enclines à très fortement cristalliser. Cependant, ces systèmes sont relativement onéreux et complexes à préparer. Dans le cas du cobalt et du nickel, certains systèmes homogènes ont été rapportés (pour le

35

cobalt catalyseurs de type Brookhart et Gibson présentant des ligands de type bisiminopyridine ; pour le nickel catalyseurs de Brookhart présentant des ligands alpha-di-imines, catalyseurs de Grubbs présentant des ligands phénoxy-imine).

5 Si certains des systèmes existants sont relativement satisfaisants en termes de propriétés des polyoléfines obtenues, il existe néanmoins une demande pour diminuer le coût des catalyseurs et améliorer leur préparation, leur stabilité, et leur facilité d'utilisation tout en maîtrisant les masses molaires des polyoléfines obtenues, en particulier la dispersité de la distribution de masses molaires (largeur de distribution des masses molaires).

10 Un catalyseur à base de nickel a également été décrit dans la demande EP 0 753 346 comme étant approprié pour l'oligomérisation et la co-oligomérisation d'oléfines. Ce catalyseur est obtenu *in situ*, en présence des monomères oléfiniques et d'un solvant organique, à partir d'une composition liquide renfermant un halogénure de lithium et un halogénure
15 d'hydrocarbylealuminium et d'un élément catalytique à base de sel ou de complexe de nickel. L'utilisation d'un pré-catalyseur liquide ne permet pas de mettre en oeuvre ce procédé dans la polymérisation d'oléfines ou en tout cas de contrôler la morphologie des particules de polymère obtenues. En outre, la présence de liaisons carbone-métal dans l'élément catalytique est susceptible de générer des problèmes de sécurité en raison du caractère
20 inflammable de ce type de composé.

On notera par ailleurs que les systèmes hétérogènes de l'art antérieur ne permettent pas la copolymérisation d' α -oléfines polaires. De telles copolymérisations ont principalement été rapportées avec des catalyseurs homogènes au palladium, qui ne sont pas viables à une
25 grande échelle industrielle (Bas de Bruin et al. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 5809-5832; Nozaki et al. Acc. Chem. Res 2013, 46, 1438-1449).

Les Demandeurs ont développé une nouvelle technologie présentant les mêmes avantages que les systèmes catalytiques multi-sites de type Ziegler-Natta et Phillips en substituant les
30 métaux Ti et Cr respectivement le cobalt ou le nickel. Cette technologie utilise un pré-catalyseur solide, facile à stocker et non inflammable, et présente donc des avantages industriels indéniables par rapport au procédé décrit dans EP 0 753 346.

En outre, la présente technologie centrée sur le cobalt ou le nickel permet également la
35 copolymérisation d'éthylène et d' α -oléfines, conformément à certains systèmes catalytiques mono-site. Cette technologie permet également la copolymérisation d' α -oléfines polaires. Elle permet le contrôle de la masse molaire de la polyoléfine, tout comme la linéarité des

chaînes polymériques.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention permet de synthétiser des polymères et copolymères à partir de monomères tels que l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) ou le propène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$), d'autres α -oléfines (polaires et apolaires), telles que les 1,3-diènes, grâce à un système catalytique hétérogène à base de cobalt ou de nickel.

Le système catalytique selon l'invention est relativement simple à préparer car il met en œuvre des ligands inorganiques ne nécessitant pas de synthèses organiques multi-étapes. D'autre part, les polymères obtenus possèdent une architecture relativement contrôlée et de hautes masses molaires conférant aux matériaux finaux d'excellentes propriétés mécaniques, comme déjà évoqué.

La présente invention représente une alternative aux catalyseurs de type Ziegler-Natta à base de métaux du groupe IV, comme le titane, et aux catalyseurs de type Phillips à base de chrome dans des procédés de polymérisation et copolymérisation d'éthylène avec d'autres monomères vinyliques (i.e. α -oléfines). Cette invention est basée sur l'utilisation du cobalt ou du nickel en lieu et place de métaux tels que le titane, le zirconium ou le chrome.

Les Demandeurs ont mis au point un pré-catalyseur à base de cobalt ou de nickel dont le coût, la durabilité et la simplicité d'utilisation permettent potentiellement de rivaliser avec les systèmes hétérogènes de type Ziegler-Natta de l'art antérieur. En outre, l'utilisation d'un composé à base de cobalt ou de nickel est conforme à une démarche de développement durable.

Outre ces aspects, le cobalt et le nickel sont particulièrement attrayants étant donné qu'ils peuvent présenter divers degrés d'oxydation, ce qui peut potentiellement les rendre compatibles avec les nombreux intermédiaires généralement nécessaires aux cycles catalytiques.

Plus précisément, la présente invention concerne un pré-catalyseur pour la polymérisation ou la copolymérisation d'oléfines, de formule $\text{M}_u\text{M}^{\text{alc}}_v\text{X}_w(\text{LA})_y(\text{LB})_z$:

- M étant le cobalt ou le nickel ;
- M^{alc} étant un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux, préférentiellement alcalino-terreux ;
- X étant un anion, préférentiellement de type halogène (encore plus préférentiellement Cl^-) ou un mélange de différents anions halogénés et/ou non-halogénés (par exemple

SO_4^{2-} ou PO_4^{3-});

- LA étant un acide de Lewis ;
- LB étant une base de Lewis ;
- u étant compris entre 0,001 et 10, avantageusement entre 0,01 et 0,5 ;
- 5 - v étant un nombre entier ≥ 1 ;
- w étant compris entre 1 et 20, avantageusement entre 1,01 et 3 ;
- y étant compris entre 0 et 10, avantageusement entre 0,1 et 1 ;
- z étant compris entre 0 et 10, avantageusement entre 0,05 et 0,5.

10 Dans la formule ci-dessus, u, v, w, y et z désignent respectivement la proportion molaire moyenne relative de M, M^{alc} , X, LA et LB dans le pré-catalyseur. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, y est supérieur à 0. Selon un autre mode de réalisation préféré, z est supérieur à 0. Selon un autre mode de réalisation préféré, y et z sont supérieurs à 0.

15

Ce pré-catalyseur permet de former un catalyseur pour la polymérisation et la copolymérisation des α -oléfinés. Le pré-catalyseur constitue une espèce plus stable que l'espèce active qui permet les réactions de polymérisation.

20 La présente invention concerne également le procédé de préparation du pré-catalyseur de formule $\text{M}_u\text{M}^{\text{alc}}_v\text{X}_w(\text{LA})_y(\text{LB})_z$, selon lequel :

- on prépare une suspension contenant :
 - au moins un solvant organique ;
 - au moins un sel de cobalt ou de nickel ;
 - 25 ○ au moins un support inorganique ;
 - optionnellement au moins une base de Lewis LB ;
 - optionnellement au moins un acide de Lewis LA ;
- on mélange cette suspension à une température avantageusement comprise entre 10 et 200°C ;
- 30 - on élimine le solvant ;
- on obtient un pré-catalyseur de formule $\text{M}_u\text{M}^{\text{alc}}_v\text{X}_w(\text{LA})_y(\text{LB})_z$.

La présente invention concerne encore l'utilisation de ce pré-catalyseur à base de cobalt ou de nickel, dans un procédé de polymérisation de l'éthylène ou du propène ou de
 35 copolymérisation de l'éthylène ou du propène avec au moins une α -oléfine (polaire et/ou apolaire).

Elle concerne enfin un procédé de polymérisation ou de copolymérisation de l'éthylène ou du propène, comprenant les étapes suivantes :

- activation du pré-catalyseur selon l'invention, par mise en solution dans un réacteur en présence d'au moins un solvant hydrocarboné, d'au moins un agent alkylant et optionnellement d'hydrogène ;
- introduction dans le réacteur d'éthylène ou de propène ;
- polymérisation ou copolymérisation de l'éthylène ou du propène.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Le pré-catalyseur selon l'invention est obtenu à partir d'un précurseur de cobalt ou de nickel, d'un support inorganique, constitué de M^{alc} associé à des anions de type X, et éventuellement d'un acide de Lewis et/ou d'une base de Lewis.

La synthèse de $M_u M^{alc}_v X_w (LA)_y (LB)_z$ est préférentiellement mise en œuvre en absence d'eau.

Pour ce faire, on prépare tout d'abord une suspension contenant :

- au moins un solvant organique ;
- au moins un sel de cobalt ou de nickel ;
- au moins un support inorganique.

Le solvant organique utilisé pour préparer le pré-catalyseur est avantageusement un solvant chloré ou oxygéné.

Selon un mode de réalisation particulier, le solvant organique peut être une base de Lewis.

Le solvant organique peut notamment être choisi dans le groupe comprenant le dichlorométhane ; le chlorobenzène ; le dichloroéthane ; le dichlorobenzène ; le trichlorobenzène ; le tétrahydrofurane ; le méthyltétrahydrofurane ; le dioxane ; et leurs mélanges.

Il s'agit avantageusement du dichlorométhane ou du tétrahydrofurane.

Le sel de cobalt est généralement un composé dans lequel le cobalt présente avantageusement un degré d'oxydation +II ou +III. Il peut notamment s'agir d'un sel halogéné de cobalt (II) ou (III). Il est avantageusement choisi dans le groupe comprenant

CoCl₂ ; CoCl₃ ; CoBr₂ ; CoI₂ et leurs mélanges.

Le sel de nickel est généralement un composé dans lequel le nickel présente avantageusement un degré d'oxydation +II ou +III. Il peut notamment s'agir d'un sel halogéné de nickel (II). Il est avantageusement choisi dans le groupe comprenant NiCl₂ ;
5 NiBr₂ ; NiI₂ et leurs mélanges.

Le sel de cobalt ou de nickel peut se présenter sous sa forme hydratée ou non. Cependant, la forme non-hydratée est préférée.

10

Le sel de cobalt ou de nickel est avantageusement un composé solide à température ambiante. Cela facilite son utilisation en comparaison avec le précurseur de titane (TiCl₄) conventionnellement utilisé dans les procédés de type Ziegler-Natta. En effet, le TiCl₄ est un liquide à température ambiante. En outre, les sels de cobalt ou de nickel présentent
15 généralement une stabilité plus importante dans les conditions classiques de stockage industriel. En effet, le TiCl₄ peut s'hydrolyser lors de son stockage et dégager de l'acide chlorhydrique qui peut avoir des répercussions néfastes en termes de sécurité.

20

Le support inorganique est avantageusement un sel d'alcalin ou d'alcalino-terreux, par exemple un sel de magnésium.

25

Il peut notamment être de formule M^{alc}X_n ou M^{alc}O_{n/2} dans lesquelles M^{alc} est un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux ; n = 1 ou 2 ; et X est un anion. X est avantageusement un halogène par exemple Cl⁻ ; un sulfate tel que SO₄²⁻ ; ou un phosphate tel que PO₄³⁻.

Il peut être choisi dans le groupe comprenant MgCl₂ ; CaCl₂ ; LiCl ; NaCl ; KCl ; et leurs mélanges.

30

De manière avantageuse, le support inorganique est MgCl₂ ou CaCl₂.

35

Le support inorganique est avantageusement insoluble dans le solvant organique utilisé. En revanche, le sel de cobalt ou de nickel est avantageusement soluble dans le solvant organique. Dans le cadre de la présente invention, un composé est soluble lorsque au moins 0,1 g de composé peuvent être dissous dans 100 mL de solvant organique.

Selon un mode de réalisation particulier, la suspension préparée selon le procédé de l'invention contient également un acide de Lewis et/ou une base de Lewis. De manière

avantageuse, elle contient au moins un acide de Lewis, qui est avantageusement soluble dans le solvant organique.

Outre le solvant, on préfère que cette suspension comprenne, et soit de préférence constituée de :

- 0,001 à 50 mol% de sel de cobalt ou de nickel, plus avantageusement 0,01 à 1 mol% ;
- 10 à 99,999 mol% de support inorganique, plus avantageusement 50 à 95 mol% ;
- 0 à 50 mol% d'acide de Lewis, plus avantageusement 0,1 à 10 mol%.

10 L'acide de Lewis (LA) désigne une molécule dont un des atomes est apte à accepter un doublet d'électrons. Cet atome est avantageusement issu du groupe principal du tableau périodique, notamment le bore ou l'aluminium.

De manière avantageuse, l'acide de Lewis (LA) peut être choisi dans le groupe comprenant
15 SiCl_4 ; BCl_3 ; AlCl_3 ; SnCl_4 ; BiCl_3 ; ZnCl_2 ; CaCl_2 ; LiCl ; KCl ; NaCl ; et leurs mélanges. Lorsque l'acide de Lewis est présent, il est de préférence choisi parmi SiCl_4 ; BCl_3 ; AlCl_3 ; SnCl_4 ; BiCl_3 et ZnCl_2 . L'acide de Lewis peut être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention sous forme de solution dans un solvant organique tel que ceux décrits précédemment.

20 La base de Lewis (LB) désigne une molécule dont un des atomes est apte à donner un doublet d'électrons. Cet atome est avantageusement issu du groupe principal du tableau périodique, notamment l'oxygène, l'azote ou le phosphore.

25 De manière avantageuse, la base de Lewis (LB) peut être choisie dans le groupe comprenant les alcools ; les éthers (par exemple le diéthyléther ou le tétrahydrofurane) ; les diesters ; les amines ; les phosphines ; et leurs mélanges. Comme indiqué précédemment, le solvant organique utilisé dans la préparation de la suspension peut lui-même constituer une base de Lewis.

30 Du point de vue du procédé, la base de Lewis (LB) peut être introduite avec le support inorganique (si celui-ci a préalablement été mis en présence de LB). Par exemple, $\text{MgCl}_2(\text{THF})_p$ ou $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_t$ [$0 \leq (p ; t) \leq 3$] peuvent être préparés, par dispersion du solide inorganique dans du THF (tétrahydrofurane) ou de l'éthanol à reflux, et sont de bons
35 exemples de supports efficaces pour la catalyse Ziegler-Natta en général. Dans ce cas, le support inorganique à base de M^{alc} et de X peut contenir la base de Lewis LB.

En variante ou en plus, la base de Lewis (LB) peut être introduite au moment de la synthèse du pré-catalyseur lors de l'imprégnation des sels de cobalt ou de nickel en présence de tous les composants. Par exemple, du THF peut être utilisé comme solvant de réaction lors de cette étape (les sels de cobalt et de nickel sont souvent solubles dans le THF). Les molécules de THF résiduel après obtention du pré-catalyseur seront alors considérées comme des molécules de base de Lewis (LB) intégrées à la structure du pré-catalyseur.

La préparation du pré-catalyseur est avantageusement réalisée sous agitation mécanique. Ces conditions peuvent notamment faciliter l'imprégnation du cobalt ou du nickel et, le cas échéant, de l'acide de Lewis sur le support inorganique. La suspension obtenue est généralement colloïdale.

En outre, la préparation du pré-catalyseur est avantageusement réalisée sous reflux du solvant organique.

Comme déjà indiqué, le pré-catalyseur est préparé à une température avantageusement comprise entre 10 et 200°C. De manière avantageuse, cette température est comprise entre 20 et 90°C.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le solvant organique peut être maintenu sous agitation mécanique et éventuellement sous reflux pendant une durée comprise entre 1 et 240 heures, plus avantageusement entre 24 et 120 heures.

A l'issue de cette étape, le solvant est éliminé. Le pré-catalyseur peut notamment être séparé du solvant organique par filtration ou par évaporation du solvant organique.

Le pré-catalyseur est ensuite avantageusement lavé, par exemple à l'aide d'un solvant apolaire, notamment de type alcane, avant d'être séché, par exemple sous vide.

Dans une forme d'exécution particulièrement avantageuse, le procédé selon l'invention comprend les étapes successives consistant à:

- mettre le support inorganique en présence d'une base de Lewis, avantageusement sous atmosphère inerte, pour former un support inorganique contenant une base de Lewis,
- mélanger, avantageusement sous atmosphère inerte, ledit support inorganique contenant une base de Lewis avec le sel de cobalt ou de nickel et le solvant organique comprenant éventuellement, voire constitué, d'une base de Lewis,
- agiter le mélange obtenu,

- après lavage éventuel du solide formé, ajouter un acide de Lewis éventuellement en solution dans un solvant organique,
 - agiter le mélange obtenu,
 - après lavage éventuel du solide formé, l'isoler sous forme sèche, avantageusement par
- 5 élimination du surnageant puis séchage.

Le pré-catalyseur à base de cobalt ou de nickel se présente avantageusement sous forme de solide, notamment sous forme de poudre.

- 10 La présente invention concerne également l'utilisation de ce pré-catalyseur à base de cobalt ou de nickel, dans un procédé de polymérisation ou de copolymérisation de l'éthylène ou du propène ou de copolymérisation de l'éthylène ou du propène avec au moins une α -oléfine polaire et/ou apolaire.
- 15 L' α -oléfine est, de préférence de formule $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$; dans laquelle R^1 est choisi dans le groupe comprenant : les groupements hydrocarbonés sans insaturation, par exemple CH_3 (propène) ou $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (1-hexène); les groupements hydrocarbonés ayant au moins une double liaison $\text{C}=\text{C}$ qui peut ou non être conjuguée avec le groupe vinyle de l' α -oléfine, par exemple $\text{CH}=\text{CH}_2$ (1,3-diène tel que le butadiène ou l'isoprène); et les groupes
- 20 hydrocarbonés aromatiques, par exemple C_6H_5 (styrène).

- L' α -oléfine de formule $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ peut notamment être choisie dans le groupe comprenant les diènes, conjugués ou non, en particulier le butadiène ou l'isoprène ; le styrène ; les α -oléfines ayant $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ linéaire ou ramifié (avantageusement linéaire), n étant un nombre
- 25 entier compris entre 1 et 100, avantageusement entre 1 et 10 ; et leurs mélanges.

L' α -oléfine peut également être une α -oléfine polaire.

- Les α -oléfines polaires incluent les monomères suivants de formule $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{R}^3$ avec $\text{R}^2 =$
- 30 H ou CH_3 et R^3 est l'un des groupements suivants :
- $\text{C}(=\text{O})\text{-O-alkyle}$ ((méth)acrylate) tel que l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle;
 - $\text{O-C}(=\text{O})\text{-alkyle}$ (ester de vinyle tel que l'acétate de vinyle);
 - CN ((méth)acrylonitriles);
 - $\text{C}(=\text{O})\text{-N-(alkyl)}_2$ ((méth)acrylamides);
 - 35 - O-alkyl (éther de vinyle);
 - halogène (F, Cl... c'est à dire des halogénures de vinyle);
- dans laquelle le groupe alkyle est linéaire ou ramifié de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ dans laquelle n est

un entier compris entre 1 et 100, de préférence compris entre 1 et 10.

Les α -oléfines polaires incluent également les monomères de formule $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{R}^3$ avec $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{halogène}$, par exemple F ou Cl.

5

Le terme “(méth)acrylates” fait référence aux monomères acrylates et méthacrylates. La même nomenclature est utilisée pour les monomères acrylonitriles et acrylamides.

10

L' α -oléfine polaire peut comprendre des atomes d'halogènes. Il peut dans ce cas s'agir d'un monomère chloré ou fluoré.

Ainsi, de manière non limitative, l'invention permet la préparation des copolymères suivants :

- éthylène/propène ;
- 15 - éthylène/propène/diène (non conjugués) ;
- éthylène/styrène ;
- éthylène/ α -oléfine (autre que propène) ;
- éthylène/ α -oléfine polaire ;
- propène/ α -oléfine polaire ;
- 20 - éthylène/styrène/ α -oléfine polaire ;
- α -oléfine apolaire (notamment propène)/diène/ α -oléfine polaire ;
- éthylène/propène/ α -oléfine polaire.

De manière générale, le pré-catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans la polymérisation d'éthylène ou de propène, dans la copolymérisation de l'éthylène avec des α -oléfines apolaires ou polaires (dont le propène et les 1,3-diènes) et dans la copolymérisation du propène avec d'autres α -oléfines apolaires ou polaires. Il s'agit en général de procédés hétérogènes (phase gaz, dispersion ou « slurry »...) où le système catalytique n'est pas soluble dans le milieu de polymérisation.

30

Le procédé de polymérisation de l'éthylène ou du propène, comprend les étapes suivantes :

- activation du pré-catalyseur selon l'invention par mise en solution dans un réacteur en présence d'au moins un solvant hydrocarboné, d'au moins un agent alkylant et optionnellement d'hydrogène ;
- 35 - introduction dans le réacteur d'éthylène ou de propène ;
- polymérisation de l'éthylène ou du propène.

Dans le cas d'un procédé de copolymérisation, au moins une α -oléfine est également introduite dans le réacteur, et l'éthylène ou le propène est copolymérisé en présence de cette α -oléfine ; l' α -oléfine étant distincte du propène dans le cas de la copolymérisation du propène.

5

Le procédé de copolymérisation de l'éthylène et au moins une α -oléfine (y compris propène, α -oléfines polaires et/ou 1,3-diène), comprend ainsi les étapes suivantes :

- activation du pré-catalyseur de cobalt ou de nickel par mise en solution dans un réacteur en présence d'au moins un solvant hydrocarboné, d'au moins un agent alkylant et optionnellement d'hydrogène ;
- introduction dans le réacteur d'éthylène et d'au moins une α -oléfine;
- copolymérisation de l'éthylène et de l' α -oléfine.

10

Ce procédé est en particulier applicable à la synthèse de terpolymères éthylène-propène-diène (EPDM).

15

De la même manière, le procédé de copolymérisation du propène est mis en œuvre selon les étapes suivantes :

- activation du pré-catalyseur de cobalt ou de nickel par mise en solution dans un réacteur en présence d'au moins un solvant hydrocarboné, d'au moins un agent alkylant et optionnellement d'hydrogène ;
- introduction dans le réacteur de propène et d'au moins une α -oléfine autre que le propène,
- copolymérisation du propène et de l' α -oléfine.

20

L'activation du pré-catalyseur est avantageusement réalisée par préparation d'une dispersion contenant :

25

- le pré-catalyseur ;
- au moins un solvant hydrocarboné ;
- au moins un agent alkylant.

30

Le solvant hydrocarboné utilisé pour activer le pré-catalyseur est avantageusement un alcane. Il peut notamment s'agir de l'heptane ou du méthylcyclohexane. Les mélanges d'alcanes utilisés conventionnellement dans l'industrie sont également adaptés.

L'agent alkylant utilisé pour activer le pré-catalyseur est avantageusement choisi dans le groupe comprenant :

35

- les agents alkylant aluminiques de formule $[\text{AlR}_{3-p}\text{Cl}_p]_n$ avec $p=0 - 1$ ou 2 , n un entier non nul, et R un atome d'hydrogène ou un alkyle, par exemple AlMe_3 ; AlEt_3 ; $\text{Al}(i\text{Bu})_3$;

AlEt_2Cl ; $\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}$ (DIBALH, hydrure de diisobutylaluminium) ;

- méthylaluminoxane (MAO) ;

- ZnEt_2 ;

- MgBu_2 ; et

5 - MgBuOct (BOMAG ; butyloctylmagnesium).

L'agent alkylant est préférentiellement l'hydrure de diisobutylaluminium ou le triéthylaluminium.

10 En outre, l'activation peut également comprendre la mise du milieu réactionnel sous pression de dihydrogène.

Une fois, le pré-catalyseur activé, le ou les monomères à polymériser sont introduits dans le réacteur.

15

A titre d'exemple, le réacteur peut être soumis à une pression (5-10 bars) d'éthylène ou du propène, optionnellement en présence de 0,1 à 3 bars d'hydrogène. Une pression de 5-10 bars d' α -oléfine (autre que le propène quand le propène est co-polymérisé) peut également être ajoutée.

20

La température de la réaction de polymérisation est avantageusement inférieure à 100°C, et plus avantageusement comprise entre 50 et 90 °C.

25 La durée de la réaction de polymérisation est avantageusement inférieure à 24 heures, et plus avantageusement comprise entre 0,1 et 3 heures.

La polymérisation est généralement réalisée dans le solvant hydrocarboné utilisé pour activer le pré-catalyseur.

30 De manière générale, la polymérisation est réalisée dans un réacteur de type autoclave.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de copolymérisation consiste à copolymériser :

- 0,01 à 99,99 mol% d'éthylène ou de propène, avantageusement 90 à 99,9 mol% ; et

35 - 0,01 à 99,99 mol% d' α -oléfine (polaire ou apolaire), avantageusement 0,1 à 10 mol%.

De manière avantageuse, la copolymérisation de l'éthylène ou du propène est réalisée en

présence de 0,01 à 99,99mol% d' α -oléfine dont 80mol% ou moins de diène(s) conjugué(s), plus avantageusement 60mol% ou moins de diène(s) conjugué(s), et encore plus avantageusement 30mol% ou moins de diène(s) conjugué(s).

- 5 La quantité de pré-catalyseur utilisée est avantageusement comprise entre 0,1 et 10000 ppm en poids, par rapport au poids total des monomères (éthylène + α -oléfine ou propène + α -oléfine), plus avantageusement entre 10 et 1000 ppm en poids.

10 Les polymères obtenus par des procédés mettant en œuvre le pré-catalyseur selon l'invention peuvent être isolés du milieu réactionnel par les étapes suivantes :

- optionnellement précipitation notamment à l'aide d'un non-solvant ;
- filtration ;
- séchage, notamment par évaporation du solvant et éventuellement du non-solvant.

- 15 Le non-solvant utilisé pour précipiter les polymères est un solvant dans lequel les polymères ne sont pas solubles. Il peut notamment s'agir d'un alcool, par exemple le méthanol ; l'éthanol ; ou l'isopropanol.

20 Les polymères résultant de ces polymérisations présentent des propriétés intrinsèques chimiques et mécaniques propres à l'utilisation du pré-catalyseur selon l'invention.

25 A titre d'exemple, il est possible d'obtenir une quantité de polymère (par exemple du polyéthylène) de l'ordre de 1000 grammes par gramme de pré-catalyseur et par heure, et ce à une température de polymérisation inférieure à 100°C et en présence de moins de 10 bars d'oléfines.

La mise en œuvre du pré-catalyseur selon l'invention dans un procédé de polymérisation présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- 30 - la possibilité d'obtenir des polyoléfines linéaires ou ramifiées de hautes masses molaires, c'est-à-dire de 10000 à 10^7 g/mol ;
- le pré-catalyseur et les sels de cobalt ou de nickel utilisés pour préparer le pré-catalyseur sont des solides et ils sont moins sujets à la désactivation (dégradation) lors du stockage que les systèmes Ziegler-Natta conventionnels. En outre, le chlorure de titane utilisé pour préparer le catalyseur Ziegler-Natta conventionnel est un liquide corrosif, ce qui
- 35 - complique son stockage et son utilisation notamment à l'échelle industrielle ;
- la possibilité de substituer les systèmes Ziegler-Natta conventionnels de l'industrie, étant donné que le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans les mêmes

conditions.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

5

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Exemple 1 : Préparation du pré-catalyseur P1 $\text{Co}_u\text{MgCl}_{2+2u}\text{THF}_z(\text{BCl}_3)_y$

10 Dans un tube de Schlenck de 100 ml, on introduit sous atmosphère inerte d'argon 1 g de support MgCl_2/THF . Toujours sous atmosphère inerte d'argon, on introduit 0,3 g de CoCl_2 , puis 20 ml de dichlorométhane. La suspension est ensuite mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant 5 jours.

Après 5 jours, le pré-catalyseur obtenue est lavé 3 fois par addition d'heptane et élimination
15 du surnageant. On ajoute ensuite 15 ml de solution BCl_3 1M dans le dichlorométhane. La suspension est ensuite mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant 5 jours.

Après 5 jours, le pré-catalyseur obtenu est lavé 3 fois par addition d'heptane et élimination
20 du surnageant. Le pré-catalyseur est ensuite séché sous vide à température ambiante pendant une heure.

Exemple 2 : Préparation du pré-catalyseur P2 $\text{Ni}_u\text{MgCl}_{2+2u}\text{THF}_z(\text{BCl}_3)_y$

25 Dans un tube de Schlenck de 100 ml, on introduit sous atmosphère inerte d'argon 1 g de support MgCl_2/THF . Toujours sous atmosphère inerte d'argon, on introduit 0,3 g de NiCl_2 , puis 20 ml de dichlorométhane. La suspension est ensuite mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant 5 jours.

Après 5 jours, le pré-catalyseur obtenu est lavé 3 fois par addition d'heptane et élimination
30 du surnageant. On ajoute ensuite 15 ml de solution BCl_3 1M dans le dichlorométhane. La suspension est ensuite mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant 5 jours.

Après 5 jours, le pré-catalyseur obtenu est lavé 3 fois par addition d'heptane et élimination
du surnageant. Le pré-catalyseur est ensuite séché sous vide à température ambiante pendant
une heure.

35

Exemple 3 : Polymérisation de l'éthylène à partir du pré-catalyseur P1

Dans un ballon contenant 300 ml d'heptane sec, on introduit 3 ml de solution de triéthylaluminium à 1M dans l'heptane, puis 49 mg de pré-catalyseur P1.

- 5 La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur en acier inoxydable de 1 L. Le réacteur est ensuite pressurisé progressivement jusqu'à 8 bar avec un mélange éthylène /hydrogène (4/1) et chauffé à 80°C. La pression est maintenue constante à l'aide d'un réservoir. Après deux heures de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé.
- 10 Le polymère obtenu est ensuite filtré et lavé au méthanol.
Le pré-catalyseur P1 permet ainsi d'obtenir 0,6g de polyéthylène.

Exemple 4 : Polymérisation de l'éthylène à partir du pré-catalyseur P2

- 15 Dans un ballon contenant 300 ml d'heptane sec, on introduit 3 ml de solution de triéthylaluminium à 1M dans l'heptane, puis 55 mg de pré-catalyseur P2.
La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur en acier inoxydable de 1 L. Le réacteur est ensuite pressurisé progressivement jusqu'à 8 bar avec un mélange éthylène /hydrogène (4/1) et chauffé à 80°C. La pression est maintenue constante à l'aide
- 20 d'un réservoir. Après deux heures de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé.
Le polymère obtenu est ensuite filtré et lavé au méthanol.
Le pré-catalyseur P3 permet ainsi d'obtenir 5,2 g de polyéthylène.

25 Exemple 5 : Polymérisation de l'éthylène à partir du pré-catalyseur P1

Dans un ballon contenant 300 ml d'heptane sec, on introduit 2 ml de solution d'hydruure de diisobutylaluminium à 1M dans l'heptane, puis 65 mg de pré-catalyseur P1.

- La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur en acier inoxydable de
- 30 1 L. Le réacteur est ensuite pressurisé progressivement jusqu'à 8 bar d'éthylène et chauffé à 80°C. La pression est maintenue constante à l'aide d'un réservoir. Après deux heures de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé.
Le polymère obtenu est ensuite filtré et lavé au méthanol.
Le pré-catalyseur P1 permet ainsi d'obtenir 1,1 g de polyéthylène.
- 35 L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de ce polymère montre qu'il a une température de fusion de 131°C (cristallinité = 42%).

Exemple 6 : Polymérisation de l'éthylène à partir du pré-catalyseur P2

Dans un ballon contenant 300 ml d'heptane sec, on introduit 3 ml de solution d'hydruure de diisobutylaluminium à 1M dans l'heptane, puis 90 mg de pré-catalyseur P2.

- 5 La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur en acier inoxydable de 1 L. Le réacteur est ensuite pressurisé progressivement jusqu'à 8 bar d'éthylène et chauffé à 80°C. La pression est maintenue constante à l'aide d'un réservoir. Après deux heures de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé.

Le polymère obtenu est ensuite filtré et lavé au méthanol.

- 10 Le pré-catalyseur P2 permet ainsi d'obtenir 10,2 g de polyéthylène.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de ce polymère montre qu'il a une température de fusion de 131°C (cristallinité = 41%).

Exemple 7 : Copolymérisation éthylène/hexène à partir du pré-catalyseur P1

15

Dans un ballon contenant 300 ml d'heptane sec, on introduit 2 ml de solution de TEA à 1M dans l'heptane, 10ml d'hexène, puis 50 mg de pré-catalyseur P1.

- La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur en acier inoxydable de 1 L. Le réacteur est ensuite pressurisé progressivement jusqu'à 8 bar avec un mélange éthylène /hydrogène (4/1) et chauffé à 80°C. La pression est maintenue constante à l'aide d'un réservoir. Après deux heures de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé.

Le polymère obtenu est ensuite filtré et lavé au méthanol.

Le pré-catalyseur P1 permet ainsi d'obtenir 0,5 g de copolymère.

25

Exemple 8 : Copolymérisation éthylène/hexène à partir du pré-catalyseur P2

Dans un ballon contenant 300 ml d'heptane sec, on introduit 2 ml de solution de TEA à 1M dans l'heptane, 10ml d'hexène, puis 76 mg de pré-catalyseur P2.

- 30 La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur en acier inoxydable de 1 L. Le réacteur est ensuite pressurisé progressivement jusqu'à 8 bar avec un mélange éthylène /hydrogène (4/1) et chauffé à 80°C. La pression est maintenue constante à l'aide d'un réservoir. Après une heure de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé.

- 35 Le polymère obtenu est ensuite filtré et lavé au méthanol.

Le pré-catalyseur P2 permet ainsi d'obtenir 5,5 g de copolymère.

Exemple 9 : Copolymérisation éthylène/styrène à partir du pré-catalyseur P2

Dans un ballon contenant 300 ml d'heptane sec, on introduit 2 ml de solution d'hydruure de diisobutylaluminium à 1M dans l'heptane, 10ml de styrène, puis 53 mg de pré-catalyseur P2.

La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur en acier inoxydable de 1 L. Le réacteur est ensuite pressurisé progressivement jusqu'à 8 bar d'éthylène et chauffé à 80°C. La pression est maintenue constante à l'aide d'un réservoir. Après deux heures de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et dégazé.

Le polymère obtenu est ensuite filtré et lavé au méthanol.

Le pré-catalyseur P2 permet ainsi d'obtenir 1,8 g de copolymère.

Exemples	3	4	5	6	7
Monomères	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ /C ₆ H ₁₂
Pression totale	8 bars	8 bars	8 bars	8 bars	8 bars
Pré-catalyseur	P1	P2	P1	P2	P1
solvant	heptane	heptane	heptane	heptane	heptane
température de polymérisation	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
durée de polymérisation	2 heures	2 heures	2 heures	2 heures	2 heures

Exemples	8	9
Monomères	C ₂ H ₄ /C ₆ H ₁₂	C ₂ H ₄ /C ₈ H ₈
Pression totale	8 bars	8 bars
Pré-catalyseur	P2	P2
solvant	heptane	heptane
température de polymérisation	80°C	80°C
durée de polymérisation	1 heure	2 heures

REVENDICATIONS

1. Pré-catalyseur pour la polymérisation ou la copolymérisation d'oléfines, de formule $M_u M^{alc}_v X_w (LA)_y (LB)_z$;
 - 5 - M étant le cobalt ou le nickel ;
 - M^{alc} étant un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux ;
 - X étant un anion ;
 - LA étant un acide de Lewis ;
 - LB étant une base de Lewis ;
 - 10 - u étant compris entre 0,001 et 10 ;
 - v étant un nombre entier ≥ 1 ;
 - w étant compris entre 1 et 20 ;
 - y étant compris entre 0 et 10 ;
 - z étant compris entre 0 et 10.
- 15 2. Pré-catalyseur selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que
 - u est compris entre 0,01 et 0,5 ;
 - w est compris entre 1,01 et 3 ;
 - y est compris entre 0,1 et 1 ;
 - 20 - z est compris entre 0,05 et 0,5.
3. Pré-catalyseur selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé* en ce qu'il se présente sous forme de poudre.
- 25 4. Procédé de préparation du pré-catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, selon lequel :
 - on prépare une suspension contenant :
 - 30 o au moins solvant organique ;
 - o au moins un sel de cobalt ou de nickel ;
 - o au moins un support inorganique ;
 - o optionnellement au moins une base de Lewis LB ;
 - o optionnellement au moins un acide de Lewis LA ;
 - on mélange cette suspension à une température avantageusement comprise entre 10 et 200°C ;
 - 35 - on élimine le solvant ;
 - on obtient un pré-catalyseur de formule $M_u M^{alc}_v X_w (LA)_y (LB)_z$.

5. Procédé selon la revendication 4, *caractérisé* en ce que :
le sel de cobalt est un sel halogéné de cobalt (II) ou (III); et
le sel de nickel est un sel halogéné de nickel (II).
- 5 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, *caractérisé* en ce que le support inorganique est de formule $M^{alc}X_n$ ou $M^{alc}O_{n/2}$
 M^{alc} étant un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux ;
 $n = 1$ ou 2 ; et
X étant un halogène ; un sulfate ; ou un phosphate.
- 10 7. Utilisation du pré-catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans un procédé de polymérisation de l'éthylène ou du propène ou de copolymérisation de l'éthylène ou du propène avec au moins une α -oléfine (polaire et/ou apolaire).
- 15 8. Procédé de polymérisation ou de copolymérisation de l'éthylène ou du propène, comprenant les étapes suivantes :
- activation du pré-catalyseur objet de l'une des revendications 1 à 3, par mise en solution dans un réacteur en présence d'au moins un solvant hydrocarboné, d'au moins un agent alkylant et optionnellement d'hydrogène ;
20 - introduction dans le réacteur d'éthylène ou de propène ;
- polymérisation ou copolymérisation de l'éthylène ou du propène.
- 25 9. Procédé selon la revendication 8, *caractérisé* en ce qu'au moins une α -oléfine est également introduite dans le réacteur, et en ce que l'éthylène ou le propène est copolymérisé en présence de cette α -oléfine ; l' α -oléfine étant distincte du propène dans le cas de la copolymérisation du propène.
- 30 10. Procédé selon la revendication 9, *caractérisé* en ce que l' α -oléfine est de formule $CH_2=CHR^1$; dans laquelle R^1 est choisi dans le groupe comprenant : les groupements hydrocarbonés sans insaturation ; les groupements hydrocarbonés comprenant au moins une insaturation conjuguée ou non avec l'insaturation terminale en position α ; et les groupements hydrocarbonés aromatiques.
- 35 11. Procédé selon la revendication 9, *caractérisé* en ce que l' α -oléfine est une α -oléfine polaire.
12. Procédé selon la revendication 9, *caractérisé* en ce que l' α -oléfine est une α -oléfine

polaire choisie dans le groupe comprenant les monomères de formule $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{R}^3$, avec $\text{R}^2 = \text{H}$ ou CH_3 et R^3 est l'un des groupements suivants :

- C(=O)-O-alkyle , de préférence l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle ;
- O-C(=O)-alkyle de préférence l'acétate de vinyle ;
- CN ;
- C(=O)-N-(alkyl)_2 ;
- O-alkyl ;
- halogène,

dans laquelle le groupe alkyle est linéaire ou ramifié de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ dans laquelle n est un entier compris entre 1 et 100, de préférence compris entre 1 et 10.

13. Procédé selon la revendication 9 ou 10, *caractérisé* en ce qu'il consiste à copolymériser 0,01 à 99,99 mol% d'éthylène ou de propène et 0,01 à 99,99 mol% d' α -oléfine.

14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, *caractérisé* en ce qu'il consiste en la co-polymérisation de 90 à 99,9 mol% d'éthylène ou de propène et de 0,1 à 10 mol% d' α -oléfine.

15. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, *caractérisé* en ce que l'agent alkylant est choisi dans le groupe comprenant les agents alkylant aluminiques de formule $[\text{AlR}_{3-p}\text{Cl}_p]_n$ avec $p=0, 1$, ou 2 , n un entier non nul, et R un atome d'hydrogène ou un alkyl, avantageusement AlMe_3 ; AlEt_3 ; $\text{Al}(i\text{Bu})_3$; AlEt_2Cl ; $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$; le méthylaluminoxane (MAO) ; le ZnEt_2 ; le MgBu_2 ; et le MgBuOct .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/052373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F4/70 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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 753 346 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 January 1997 (1997-01-15) claims 1,3,4,6,11,19-21; examples 1,2 -----	1-15
A	US 3 238 146 A (HEWETT WILLIAM A ET AL) 1 March 1966 (1966-03-01) example XI -----	1
A	US 4 754 088 A (SCHMIDHAMMER LUDWIG [DE] ET AL) 28 June 1988 (1988-06-28) experiment G, table 1 -----	1
A,P	WO 2016/142436 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CPE LYON F) 15 September 2016 (2016-09-15) examples 1-12,14-17; tables 1,2 claims 1-14 page 2, line 16 - line 18 -----	1-15



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

30 November 2017

Date of mailing of the international search report

07/12/2017

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

Gamb, Véronique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/052373

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0753346	A1	15-01-1997	DE 69610169 D1 12-10-2000
			DE 69610169 T2 11-01-2001
			EP 0753346 A1 15-01-1997
			FR 2736562 A1 17-01-1997
			JP H0924280 A 28-01-1997
			US 5723712 A 03-03-1998

US 3238146	A	01-03-1966	GB 904510 A 29-08-1962
			US 3238146 A 01-03-1966

US 4754088	A	28-06-1988	BE 906103 A 30-06-1987
			DE 3608043 A1 17-09-1987
			JP H0240049 B2 10-09-1990
			JP S62221639 A 29-09-1987
			SE 467973 B 12-10-1992
			US 4754088 A 28-06-1988

WO 2016142436	A1	15-09-2016	FR 3033565 A1 16-09-2016
			WO 2016142436 A1 15-09-2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052373

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F4/70 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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 753 346 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 janvier 1997 (1997-01-15) revendications 1,3,4,6,11,19-21; exemples 1,2 -----	1-15
A	US 3 238 146 A (HEWETT WILLIAM A ET AL) 1 mars 1966 (1966-03-01) exemple XI -----	1
A	US 4 754 088 A (SCHMIDHAMMER LUDWIG [DE] ET AL) 28 juin 1988 (1988-06-28) experiment G, table 1 -----	1
A,P	WO 2016/142436 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CPE LYON F) 15 septembre 2016 (2016-09-15) exemples 1-12,14-17; tableaux 1,2 revendications 1-14 page 2, ligne 16 - ligne 18 -----	1-15
☐ 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 30 novembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/12/2017
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 Gamb, Véronique

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052373

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0753346	A1	15-01-1997	DE 69610169 D1	12-10-2000
			DE 69610169 T2	11-01-2001
			EP 0753346 A1	15-01-1997
			FR 2736562 A1	17-01-1997
			JP H0924280 A	28-01-1997
			US 5723712 A	03-03-1998

US 3238146	A	01-03-1966	GB 904510 A	29-08-1962
			US 3238146 A	01-03-1966

US 4754088	A	28-06-1988	BE 906103 A	30-06-1987
			DE 3608043 A1	17-09-1987
			JP H0240049 B2	10-09-1990
			JP S62221639 A	29-09-1987
			SE 467973 B	12-10-1992
			US 4754088 A	28-06-1988

WO 2016142436	A1	15-09-2016	FR 3033565 A1	16-09-2016
			WO 2016142436 A1	15-09-2016
