(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
26 février 2009 (26.02.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/024675 A3

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 19/00 (2006.01) *C08F 4/642* (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01) *C08F 4/643* (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/000954

(22) Date de dépôt international : 3 juillet 2008 (03.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0704935 5 juillet 2007 (05.07.2007) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **IFP** [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BIBAL, Christine** [FR/FR]; 2, rue Plantecoude, F-64600 Anglet (FR). **SANTINI, Catherine** [FR/FR]; Les Hauts de Collonges, 3bis, ruette aux Loups, F-39660 Collonges au Mont d'Or (FR). **CHAUVIN, Yves** [FR/FR]; 64, avenue du Général Leclerc, F-78230 Le Pecq (FR). **OLIVIER-BOURBIGOU, Hélène** [FR/FR]; 18, rue Francisque Darcieux, F-69230 Saint Genis Laval (FR). **VALLEE, Christophe** [FR/FR]; 12, rue Garibaldi, F-38600 Fontaine (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; I F P, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 23 avril 2009

(54) **Title:** NOVEL COMPLEXES AND METHOD FOR SYNTHESIS OF GROUP 4 ORGANOMETALLICS GRAFTED ON ANIONS. METHOD FOR OLIGOMERISATION AND POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) **Titre :** NOUVEAUX COMPLEXES ET PROCEDE DE SYNTHESE D'ORGANOMETALLIQUES DU GROUPE 4 GREFFES SUR ANIONS. PROCEDE D'OLIGOMERISATION ET DE POLYMERISATION DES OLEFINES

(57) **Abstract:** Novel group 4 organometallic compounds, supported on anions by means of at least one covalent metal-oxygen bond, are obtained by reaction of at least one borate or aluminate comprising at least one hydroxy group with at least one group 4 transition metal compound. Said compounds are used in a catalytic composition of application in a method for oligomerisation or polymerisation of olefins.

(57) **Abrégé :** De nouveaux composés organométalliques du groupe 4, supportés sur anions par l'intermédiaire d'au moins une liaison covalente métal-oxygène, sont obtenus par réaction d'au moins un borate ou aluminate comportant au moins un groupement hydroxy, avec au moins un composé d'un métal de transition du groupe 4. Ces composés sont utilisés dans une composition catalytique mise en oeuvre dans un procédé d'oligomérisation ou de polymérisation des oléfines.

WO 2009/024675 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F19/00 C07F17/00 C07F5/00 C07F7/00 C08F4/642
C08F4/643 C08F10/00

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RODRIGUEZ-DELGADO A ET AL: "Ligand exchange and abstraction reactions involving titanium isopropoxide with tris(pentafluorophenyl)borane and -alane: ramifications for ring-opening polymerization of propylene oxide" INORGANICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER BV, NL, vol. 357, no. 13, 1 November 2004 (2004-11-01), pages 3911-3919, XP004608573 ISSN: 0020-1693 paragraphs [02.2] - [02.5] -/--	1-3,8, 12-18, 20,21, 24,27,28

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
16 février 2009	03/03/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Bareyt, Sébastian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000954

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MANDAL SWADHIN K ET AL: "Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Investigation of Compounds Containing an Al-O-M-O-Al (M = Ti, Zr) Core" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON.; US, vol. 46, no. 18, 1 January 2007 (2007-01-01), pages 7594-7600, XP002463678 ISSN: 0020-1669 page 7595 - page 7599; compounds 4,7,8	1,3-5,8, 10-21, 23,24, 26,28
Y	GURUBASAVARAJ PRABHUODEYARA M ET AL: "Synthesis, Structural Characterization, Catalytic Properties, and Theoretical Study of Compounds Containing an Al-O-M (M = Ti, Hf) Core" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON.; US, vol. 46, no. 4, 1 January 2007 (2007-01-01), pages 1056-1061, XP002463679 ISSN: 0020-1669 the whole document	1,3-5,8, 10-21, 23,24, 26,28
Y	WO 2005/090373 A (UNIV GOETTINGEN GEORG AUGUST [DE]; ROESKY HERBERT [DE]; BAI GUANGCAI [) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document	1,3-5,8, 10-21, 23,24, 26,28
Y	WANG X ET AL: "Polyoxometalates supporting cyclopendienylzirconium CpZrXW11039n-: a new kind of olefin polymerization catalyst" INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 8, no. 1, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 70-71, XP004700263 ISSN: 1387-7003 the whole document	1-28
Y	CHOUKROUN R ET AL: "Disproportionation of Cationic Zirconium Complexes: A Possible Pathway to the Deactivation of Catalytic Cationic Systems" ORGANOMETALLICS, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 16, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 5517-5521, XP002463680 ISSN: 0276-7333 cited in the application the whole document	1-28

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000954

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/215738 A1 (GOODALL BRIAN L [US] ET AL GOODALL BRIAN L [US] ET AL) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document	1-28
Y	FR 2 829 133 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 7 March 2003 (2003-03-07) claims 1-4	6,7,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2008/000954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005090373 A	29-09-2005	EP 1725571 A1	29-11-2006
		US 2008261804 A1	23-10-2008
US 2005215738 A1	29-09-2005	US 2006128911 A1	15-06-2006
FR 2829133 A	07-03-2003	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000954

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07F19/00 C07F17/00 C07F5/00 C07F7/00 C08F4/642
C08F4/643 C08F10/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	RODRIGUEZ-DELGADO A ET AL: "Ligand exchange and abstraction reactions involving titanium isopropoxide with tris(pentafluorophenyl)borane and -alane: ramifications for ring-opening polymerization of propylene oxide" INORGANICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER BV, NL, vol. 357, no. 13, 1 novembre 2004 (2004-11-01), pages 3911-3919, XP004608573 ISSN: 0020-1693 alinéas [02.2] - [02.5]	1-3,8, 12-18, 20,21, 24,27,28

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 février 2009	03/03/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bareyt, Sébastian

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000954

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	MANDAL SWADHIN K ET AL: "Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Investigation of Compounds Containing an Al-O-M-O-Al (M = Ti, Zr) Core" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON.; US, vol. 46, no. 18, 1 janvier 2007 (2007-01-01), pages 7594-7600, XP002463678 ISSN: 0020-1669 page 7595 - page 7599; composés 4,7,8	1,3-5,8, 10-21, 23,24, 26,28
Y	GURUBASAVARAJ PRABHUODEYARA M ET AL: "Synthesis, Structural Characterization, Catalytic Properties, and Theoretical Study of Compounds Containing an Al-O-M (M = Ti, Hf) Core" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON.; US, vol. 46, no. 4, 1 janvier 2007 (2007-01-01), pages 1056-1061, XP002463679 ISSN: 0020-1669 le document en entier	1,3-5,8, 10-21, 23,24, 26,28
Y	WO 2005/090373 A (UNIV GOETTINGEN GEORG AUGUST [DE]; ROESKY HERBERT [DE]; BAI GUANGCAI [) 29 septembre 2005 (2005-09-29) le document en entier	1,3-5,8, 10-21, 23,24, 26,28
Y	WANG X ET AL: "Polyoxometalates supporting cyclopendienylzirconium CpZrXW11039n-: a new kind of olefin polymerization catalyst" INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 8, no. 1, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 70-71, XP004700263 ISSN: 1387-7003 le document en entier	1-28
Y	CHOUKROUN R ET AL: "Disproportionation of Cationic Zirconium Complexes: A Possible Pathway to the Deactivation of Catalytic Cationic Systems" ORGANOMETALLICS, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 16, 1 janvier 1997 (1997-01-01), pages 5517-5521, XP002463680 ISSN: 0276-7333 cité dans la demande le document en entier	1-28

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000954

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2005/215738 A1 (GOODALL BRIAN L [US] ET AL GOODALL BRIAN L [US] ET AL) 29 septembre 2005 (2005-09-29) le document en entier	1-28
Y	FR 2 829 133 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 7 mars 2003 (2003-03-07) revendications 1-4	6,7,9,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000954

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005090373 A	29-09-2005	EP 1725571 A1	29-11-2006
		US 2008261804 A1	23-10-2008
US 2005215738 A1	29-09-2005	US 2006128911 A1	15-06-2006
FR 2829133 A	07-03-2003	AUCUN	