

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 978 152

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

11 56723

⑤① Int Cl⁸ : C 08 F 130/04 (2013.01), C 08 F 4/54, 10/02, 297/08,
C 09 B 69/10, C 07 F 3/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.07.11.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.01.13 Bulletin 13/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES
ET TECHNOLOGIES — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHENAL THOMAS, MORTREUX
ANDRE et VISSEAU MARC.

⑦③ Titulaire(s) : UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET
TECHNOLOGIES.

⑦④ Mandataire(s) : GROSSET FOURNIER ET DEMA-
CHY Société à responsabilité limitée.

⑤④ NOUVEAU PROCÉDE DE PREPARATION DE DIALKYL MAGNÉSIENS PAR POLYMERISATION DE
L'ÉTHYLENE ET LEURS APPLICATIONS.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration par polymérisation de l'éthylène d'au moins un dialk-
ylmagnésien de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$
dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent
des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles et dans la-
quelle n et m entiers, identiques ou différents, représentent
des nombres moyens d'enchaînement $-CH_2-CH_2-$ supé-
rieurs à 1, ledit procédé comprenant une seule étape de mé-
lange des composants suivants: au moins un ligand ou un
précurseur de ligand, au moins un sel de terre rare, au
moins un dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$, et de l'éthy-
lène, dans un milieu permettant le contact entre les compo-
sants du mélange ci-dessus .

FR 2 978 152 - A1



Nouveau procédé de préparation de dialkylmagnésiens par polymérisation de l'éthylène et leurs applications

L'invention concerne la préparation de dialkylmagnésiens par polymérisation de l'éthylène et leurs applications.

Les polyoléfines sont devenues une matière première indispensable dans notre société, leur production mondiale annuelle excédant 100 millions de tonnes. D'excellentes propriétés physiques et chimiques telles que leur résistance mécanique, leur flexibilité ainsi que leur stabilité chimique, leur capacité à être recyclées, permettent d'expliquer l'importance de leur utilisation.

La plupart des polyoléfines sont produites par polymérisation en utilisant un système catalytique. Les premiers systèmes catalytiques utilisés sont les catalyseurs de type Ziegler/Natta, comprenant un complexe contenant un métal de transition et un composé organométallique. Par la suite, le cocatalyseur ZnEt_2 a été ajouté à ce système pour améliorer le contrôle de la masse molaire des polyoléfines grâce à des réactions de transfert de chaînes sur l'atome de zinc (Agouri E., Parlant C., Mornet P., Rideau J., Teitgen J.F., *Makromol. Chem.*, **1970**, 137, 229-243). La dernière génération de systèmes catalytiques met en jeu un cocatalyseur de type organométallique et un complexe métallocène, contenant un élément du groupe 4 (Ti, Zr, Hf) ou un élément terre rare (Sc, Y, lanthanides). Ces éléments présentent l'intérêt, leurs sels ou dérivés subsistant en très faible quantité dans le polymère produit, de ne pas être toxiques donc de ne pas être un risque pour la santé ou l'environnement.

Selon le concept de Croissance de Chaîne Catalysé (Gibson V.C., *Science*, **2006**, 312, 703-704), le composé organométallique généralement utilisé en excès agit comme un agent de transfert de chaîne, celle-ci croissant sur le complexe métallocène mis en jeu. La réversibilité de l'échange entre la chaîne polymère en croissance et le composé organométallique est l'élément clé du processus. Dans des conditions favorables relevant d'un choix judicieux des métaux et des ligands quant au couple catalyseur/agent de transfert, le contrôle précis de la longueur de chaîne en croissance sur les deux métaux est assuré : on aboutit ainsi à des composés organométalliques portant des chaînes polymères de longueur identique et contrôlable à souhait.

Parmi les polyoléfines, le polyéthylène PE, polymère aliphatique saturé issu de la

polymérisation de l'éthylène, constitue une cible de choix. Cependant, il présente le défaut d'être peu adhérent ou incompatible avec certains matériaux en raison de son caractère non-polaire, empêchant son utilisation dans certains domaines. On a donc besoin de pouvoir préparer des PE fonctionnalisés, contenant des groupes ou des chaînes polaires pour améliorer les propriétés physiques telles que adhérence, mouillabilité, dureté, élasticité, résistance mécanique, compatibilisation, pour améliorer la dispersion d'additifs de PE comme des pigments, des agents de protection, des assouplissants, des charges, ou pour améliorer la miscibilité avec d'autres polymères polaires. Depuis plus d'un demi-siècle, la préparation de PE modifié tient donc une part importante dans l'industrie des polymères.

En 1991, Mortreux et collaborateurs d'une part (WO9307180), Pettijohn et collaborateurs (US5109085) d'autre part, ont développé l'utilisation de $^{\text{Ra}}\text{Cp}_2\text{MCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ en tant que précatalyseur ($^{\text{Ra}}\text{Cp}$ représente un cyclopentadiényle éventuellement substitué) dans des réactions de polymérisation de l'éthylène, composé qui sera transformé au moment de la réaction de polymérisation en catalyseur. Ce précatalyseur, non disponible commercialement, est obtenu en plusieurs étapes par réaction entre un sel de terre rare MX_3 tel que le chlorure de néodyme NdCl_3 , un agent alkylant tel que le butyllithium et un précurseur de ligand tel que le pentaméthylcyclopentadiène. En effet, un solvant coordonnant tel qu'un éther, le tétrahydrofurane (THF), est nécessaire lors de la préparation et ce solvant est incompatible avec la polymérisation. Un inconvénient de l'utilisation de ce précatalyseur est donc la difficulté de préparation et d'isolation. D'autre part, par ajout d'un autre catalyseur compatible avec la présence de ce précatalyseur, un polymère bimodal a été obtenu (US5182244).

En 1996, Mortreux et collaborateurs (EP0736536 ; Pelletier J.F., Mortreux A., Olonde X., Bujadoux K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1854-1856) décrivent un procédé de préparation de dialkylmagnésiens à longues chaînes obtenus à partir du système catalytique cité ci-dessus et leurs applications pour obtenir des PE fonctionnalisés. En effet, ces dialkylmagnésiens à longues chaînes peuvent être engagés dans des réactions de type Grignard et fournir ainsi des polymères contenant une chaîne lipophile par exemple, ou une fonction alcool, acide ou silyle. L'inconvénient de ce procédé est l'utilisation de précatalyseur $^{\text{Ra}}\text{Cp}_2\text{MCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ pour accéder au catalyseur de croissance de chaîne.

En 2002, le groupe Bayer (US0077433 ; US6383971) revendique un système catalytique comprenant un sel de terre rare associant au métalloïde un carboxylate, un

dérivé de cyclopentadiène en tant que précurseur de ligand et un agent alkylant qui ne soit pas un dialkylmagnésien, pour la polymérisation de diènes conjugués, ce système n'étant pas efficace pour la préparation de PE.

Plus récemment, Mortreux et collaborateurs ont décrits des catalyseurs contenant un élément terre rare, associé à des ligands de type cyclopentadiényle et à un magnésium, pour la polymérisation de styrène et d'isoprène (Zinck P., Valente A., Terrier M., Mortreux A., Visseaux M. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Chimie*, **2008**, 11, 595-602 ; Visseaux M., Terrier M., Mortreux A., Roussel P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2867-2876). Le sel de terre rare utilisé est un borohydrure, ce qui permet de travailler dans des solvants non coordinants. Le catalyseur est soit obtenu en deux étapes avec isolation du précatalyseur, soit formé puis utilisé in situ, les deux procédés donnant des résultats équivalents dans le cas de la polymérisation de l'isoprène et des résultats très légèrement défavorable au procédé in situ dans le cas du styrène. Dans le procédé *in situ*, un réglage de l'effet de la nature du ligand est facilité.

D'une façon générale, les systèmes catalytiques combinant un précatalyseur avec une terre rare et un organomagnésien sont bien connus pour être très efficaces vis à vis des polymérisations d'oléfines, de diènes conjugués, de styrène ou des copolymérisations correspondantes. En utilisant un tel duo, Mortreux et collaborateurs (Visseaux M., Terrier M., Mortreux A., Roussel P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2867-2876) ont montré que la réaction est catalysée par des espèces actives dimétalliques formées par l'association de deux ligands, de l'élément terre rare et du magnésium.

Une étude mécanistique a été réalisée avec le borohydrure de lanthanide de formule $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$, en présence de tétrahydrofurane THF, d'un organomagnésien de départ R-Mg-R', et de cyclopentadiène éventuellement substitué $^{\text{Ra}}\text{Cp H}$ en tant que précurseur de ligand.

Mortreux et collaborateurs ont montré qu'il se forme d'abord une association entre le sel de terre rare et le magnésien de départ. Puis, un ou deux équivalents de ligand réagissent avec cette association pour fournir le catalyseur de la réaction de polymérisation. Le complexe catalytique est donc un dérivé organométallique mixte car il contient à la fois un lanthanide, ou de façon plus générale une terre rare, et le magnésium.

Les dialkylmagnésiens obtenus par croissance de chaîne ont la même réactivité que les réactifs de type Grignard et peuvent alors être engagés dans des réactions de modifications fonctionnelles, permettant d'accéder à un grand nombre de composés à longues chaînes fonctionnalisés (Mazzolini J., Espinoza E., D'Agosto F., Boisson C.,

Polym. Chem., **2010**, *1*, 793-800).

Un but de l'invention est de fournir un procédé de préparation de dialkylmagnésiens par polymérisation de l'éthylène en utilisant un système catalytique *in situ*.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé à l'échelle industrielle pour la
5 fabrication de ces PE fonctionnalisés.

Un autre but de l'invention est d'obtenir des copolymères de l'éthylène et d'un monomère polaire ou non.

Un autre but de l'invention est d'obtenir des alcanes à longues chaînes, des alcools, des acides, des α -oléfines, des amines, des thiols, des azides, des dérivés iodés ou de
10 porphyrine colorante ou de rhodamine fluorescente, par utilisation des propriétés chimiques des magnésiens à longues chaînes obtenus par la polymérisation, ces derniers étant des réactifs de type Grignard.

Un autre but de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation de dialkylmagnésiens par polymérisation de l'éthylène, permettant d'éviter d'isoler le
15 précatalyseur constitué d'un sel de lanthanide portant des ligands, et défini ci-après.

Selon un aspect général, l'invention a pour objet la préparation par polymérisation de l'éthylène d'au moins un dialkylmagnésien de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$ dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non comprenant de
20 1 à 20 atomes de carbone et dans laquelle n et m entiers, identiques ou différents, représentent des nombres moyens d'enchaînement $-CH_2-CH_2-$ supérieurs à 1, notamment compris de 20 à 200,

ledit procédé comprenant une seule étape de mélange des composants suivants :

- 25 – au moins un ligand ou un précurseur de ligand,
- au moins un sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente l'élément terre rare sous forme cationique choisi parmi le scandium, l'yttrium ou les lanthanides et X l'anion qui lui est associé,
- au moins un dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$ dans laquelle R et R',
30 identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- et de l'éthylène,

dans un milieu permettant le contact entre les composants du mélange ci-dessus,
ledit contact permettant la formation d'un catalyseur entre M, le magnésium et le ligand ou
le précurseur du ligand,

ledit milieu étant compatible avec la polymérisation de l'éthylène, laquelle conduit à un
5 produit ou un mélange de produits de polymérisation de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$ dans laquelle R, R', n et m ont les significations indiquées ci-dessus.

L'invention repose sur un nouveau procédé de polymérisation de l'éthylène en
présence d'un catalyseur formé *in situ*, à partir d'un mélange contenant un sel de terre rare,
un ligand ou précurseur de ligand et le magnésium fourni par un organomagnésien
10 commercial de départ, en particulier choisi parmi le butyléthylmagnésium ou le di-n-hexylmagnésium.

Par « polymérisation », on entend réaction chimique permettant la synthèse de
polymères à partir de molécules actives appelées « monomères ». En présence du mélange
de composants désignés ci-dessus et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme
15 ainsi des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques ou différents.

La consommation d'éthylène reste constante tant que les chaînes alkyles en
croissance n'atteignent pas une certaine longueur. A partir de cette longueur, la
consommation d'éthylène augmente substantiellement avant de chuter. Le nombre de
20 chaînes en croissance est proche du nombre de liaisons C-Mg. La dispersité des chaînes,
correspondant au rapport M_w/M_n , est proche de 1. Par ailleurs, selon la température de
l'expérience, les chaînes peuvent précipiter à partir d'une certaine longueur. Le transfert de
chaîne réversible sur le magnésium est alors moins assuré qu'en milieu homogène et la
dispersité augmente alors de façon importante.

25 L'expression « dialkylmagnésien » désigne un composé chimique comportant un
atome de magnésium et deux liaisons magnésium-carbone, « dialkyl » faisant référence à
la nature des chaînes liées à l'atome de magnésium et formées par croissance de l'éthylène
à partir du magnésium. Le nombre moyen d'enchaînements $-(CH_2-CH_2)-$ des deux chaînes
peut être identique ou différent. La répartition des quantités pour chaque nombre
30 d'enchaînement dépend de lois statistiques propres à la polymérisation. En particulier,
lorsque la polymérisation est parfaitement contrôlée, la répartition des nombres
d'enchaînements suit la loi statistique de Poisson.

« Ligand » désigne une espèce chimique capable de former un complexe avec le

métal.

« Précurseur de Ligand » désigne une espèce chimique susceptible de fournir le ligand, répondant à la définition indiquée ci-dessus, par déprotonation par exemple.

Les éléments de type « terre rare » sont au nombre de 17 : le scandium $_{21}\text{Sc}$,
 5 l'yttrium $_{39}\text{Y}$, et les lanthanides comportant le lanthane $_{57}\text{La}$, le cérium $_{58}\text{Ce}$, le
 praséodyme $_{59}\text{Pr}$, le néodyme $_{60}\text{Nd}$, le prométhium $_{61}\text{Pm}$, le samarium $_{62}\text{Sm}$, l'euporium
 $_{63}\text{Eu}$, le gadolinium $_{64}\text{Gd}$, le terbium $_{65}\text{Tb}$, le dysprosium $_{66}\text{Dy}$, l'holmium $_{67}\text{Ho}$, l'erbium
 $_{68}\text{Er}$, le thulium $_{69}\text{Tm}$, l'ytterbium $_{70}\text{Yb}$, le lutétium $_{71}\text{Lu}$. Ils sont utilisés sous une forme
 stable dans laquelle leur nombre d'oxydation est égal à +3. Dans la forme solide du sel, le
 10 cation M^{3+} est associé à trois anions monochargés.

Dans ce procédé, tous les composants sont mélangés dans le réacteur. Il n'est pas
 nécessaire d'isoler le catalyseur ; il se forme en présence de l'éthylène, avec lequel il réagit
 dès sa formation, laquelle est très rapide par rapport à la vitesse de polymérisation.

Le catalyseur est ainsi constitué :

- 15 • du sel de terre rare notamment le versatate de néodyme, communément
 utilisé dans la production industrielle d'élastomères, dont les anions sont dérivés des acides
 carboxyliques de la marque « Versatic Acids » commercialisés par Shell, composés d'un
 mélange d'isomères ramifiés d'acides carboxyliques tertiaires à 10 carbones,
- du dialkylmagnésien de départ de formule R-Mg-R' , notamment le
 20 butyléthylmagnésien communément utilisé dans la production industrielle de polyoléfines,
- d'un ou de plusieurs ligands ou précurseurs de ligands.

Ces trois entités, sel de terre rare, dialkylmagnésien et ligand(s) ou précurseur(s) de
 ligand(s), s'associent pour former le "catalyseur", actif dans le milieu réactionnel vis à vis
 de la réaction de polymérisation de l'éthylène.

25 L'expression « dans un milieu permettant le contact » signifie que les espèces mises
 en jeu dans cette réaction de polymérisation sont des conditions favorables pour entrer en
 réaction, entraînant des transformations de ces espèces.

L'expression « milieu étant compatible avec la polymérisation » signifie que les
 espèces choisies, réactifs et composants du catalyseur ainsi que les conditions
 30 expérimentales telles que la pression et la température, permettent de réaliser la réaction de
 polymérisation de façon efficace. De plus, le procédé tolère la présence de petites quantités
 (1% à 20% en équivalents molaires par rapport au dialkylmagnésien) d'impuretés
 habituellement considérées comme des poisons pour les catalyseurs à base de terre rare,

particulièrement l'oxygène, l'eau et les acides protiques, car ces impuretés sont neutralisées par une partie sacrificielle du dialkylmagnésien initial, laissant intacte l'activité catalytique de la terre rare, tout comme de nombreux procédés de polymérisation utilisent du méthylaluminoxane (MAO) en excès ou des trialkylaluminium en excès, tels le triéthylaluminium, dont l'un des rôles est de piéger les impuretés.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, les composants du mélange sont les suivants :

- au moins un ligand ou un précurseur de ligand,
- au moins un sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente l'élément terre rare sous forme cationique choisi parmi le scandium, l'yttrium ou les lanthanides et X l'anion qui lui est associé,
- au moins un dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$ dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- au moins une base de Lewis choisie parmi les éthers linéaires ou cycliques, les éthers couronnes, et notamment le diéthyléther ou le tétrahydrofurane, à condition que la quantité de ladite base n'excède pas 10 équivalents par rapport à la quantité de magnésien,
- et de l'éthylène.

Dans le procédé de l'invention, on peut utiliser dans le même milieu réactionnel éventuellement plus d'un ligand ou précurseur de ligand, plus d'un sel de terre rare, plus d'un dialkylmagnésien de départ, et éventuellement une base de Lewis telle qu'un éther.

Une "base de Lewis" désigne une espèce chimique dont un des constituants possède un ou plusieurs doublet(s) d'électrons libres ou non-liants sur sa couche de valence. Elle peut donc former des liaisons de covalence coordonnées avec un acide de Lewis. Par exemple, le diéthyléther et l'atome de magnésium d'un organomagnésien forment une association base de Lewis/acide de Lewis.

L'utilisation d'une base de Lewis n'est pas systématique. Mais selon la nature de X, et en particulier si X est un halogénure, il se peut que l'on utilise du diéthyléther ou du tétrahydrofurane dans le milieu réactionnel. Il faut que cette quantité de base de Lewis ne soit pas trop importante pour ne pas désactiver le catalyseur. C'est pourquoi cette quantité

de diéthyléther ou de THF ne doit pas excéder 10 équivalents par rapport au magnésium.

D'autre part, certaines impuretés, présentes et introduites avec les produits utilisés, sont des bases de Lewis, habituellement considérées comme des poisons pour les catalyseurs à base de terre rare, particulièrement l'oxygène, l'eau ou les acides protiques.

- 5 C'est le cas par exemple de l'acide versatique introduit en même temps que le versatate lorsque ce dernier est utilisé dans le procédé. Ces impuretés laissent cependant intacte l'activité catalytique de la terre rare car elles sont neutralisées par une partie sacrificielle du magnésien initial.

- 10 Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le milieu permettant le contact entre les composants du mélange, contient un solvant ou un mélange de solvants dans lequel les composants du mélange sont solubles ou partiellement solubles, ledit milieu et le solvant ou mélange de solvants constituant le milieu réactionnel.

- 15 Le "solvant ou mélange de solvants" désigne la ou les espèces chimique(s) capable(s) de dissoudre tout ou partie des composants du mélange afin de rendre possible le contact entre espèces. L'ensemble formé par les différents composants du mélange précédemment définis et le solvant ou mélange de solvants constitue donc le "milieu réactionnel" dans lequel a lieu la formation du catalyseur et la réaction de polymérisation conduisant à l'obtention des polymères de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$ dans laquelle R, R', n et m ont les significations indiquées ci-dessus.

- 20 L'expression « partiellement soluble » s'applique particulièrement au catalyseur dont 1% en solution suffit pour pouvoir réaliser la polymérisation, même si la cinétique de la réaction est alors peu favorable.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les composants du mélange contiennent des ions halogénures choisis parmi Cl^- , Br^- ou I^- .

- 25 L'halogénure peut être apporté par le sel de terre rare, en particulier MCl_3 et notamment $NdCl_3$.

- 30 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les composants du mélange ne contiennent pas les ions halogénures Cl^- , Br^- ou I^- . La solubilité des composants dans le solvant ou le mélange de solvants est plus grande dans ce cas ce qui leur confère une meilleure réactivité initiale vis-à-vis de l'organomagnésien.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le sel de terre rare de formule MX_3 , X est différent de Cl^- , Br^- ou I^- . La solubilité des composants dans le solvant ou le mélange de solvants est plus grande dans ce cas.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les composants du mélange contiennent un ion d'élément alcalin choisi parmi Li^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+ .

Ce cation peut être apporté par une base forte telle que le butyllithium ou par un ligand associé à un alcalin tel que $^{\text{Ra}}\text{CpNa}$.

5 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les composants du mélange ne contiennent pas l'ion d'élément alcalin Li^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+ .

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les composants du mélange ne contiennent ni halogénure Cl^- , Br^- ou I^- , ni ion d'élément alcalin Li^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+ .

10 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les composants du mélange contiennent un halogénure choisi parmi Cl^- , Br^- ou I^- , et ne contiennent pas d'ion d'élément alcalin Li^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+ .

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les composants du mélange contiennent un halogénure choisi parmi Cl^- , Br^- ou I^- et contiennent un ion d'élément alcalin choisi parmi Li^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+ .

15 Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le milieu réactionnel formé :

- d'au moins un ligand ou précurseur de ligand,
- d'au moins un sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente l'élément terre rare sous forme cationique choisi parmi le scandium, l'yttrium ou un lanthanide et X l'anion qui lui est associé, X étant différent de Cl^- , Br^- , I^- ,
- 20 – d'au moins un dialkylmagnésien de formule R-Mg-R' dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- 25 – éventuellement d'au moins une base de Lewis choisie parmi les éthers linéaires ou cycliques ou les éthers couronnes, et notamment le diéthyléther ou le tétrahydrofurane, à condition que la quantité de ladite base n'excède pas 10 équivalents par rapport à la quantité de magnésien,
- 30 – de l'éthylène,
- du solvant ou d'un mélange de solvants,
- du catalyseur,
- des produits de polymérisation,

est homogène.

Le milieu est "homogène" si tous les composants du mélange sont initialement solubles dans le solvant ou le mélange de solvants utilisé pour réaliser la réaction de polymérisation.

5 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, lorsqu'une base de Lewis est présente, elle provient du ligand et/ou du sel de terre rare, et/ou du solvant ou du mélange de solvants.

La base de Lewis peut être un éther utilisé pour solubiliser le sel MX_3 au départ. Elle peut aussi être une impureté liée aux produits utilisés pour réaliser la polymérisation.

10 Elle peut enfin être un ligand destiné à se lier spécifiquement au dialkylmagnésien et donc être un ligand du magnésium, en particulier lorsque la base de Lewis est un éther couronne.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le milieu réactionnel est homogène dès la susdite étape de mélange jusqu'au début de la précipitation des produits de polymérisation.

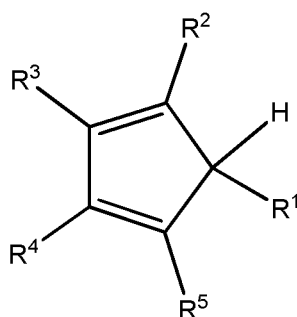
15 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le solvant ou les constituants du mélange de solvants sont choisis parmi

- les alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques comportant de 5 à 20 atomes de carbone,
- les composés aromatiques comportant de 5 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupements alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques comportant de 1 à 20 atomes de carbone, ces groupements alkyles pouvant éventuellement être reliés à une autre position du même noyau aromatique pour former un cycle latéral,
- les composés halogénés, en particulier le chlorobenzène, le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorométhane,
- 25 – les composés donneurs d'un doublet d'électrons libre, en particulier les éthers linéaires ou cycliques ou les éthers couronnes, et notamment le diéthyléther ou le tétrahydrofurane, à condition que la quantité de ces composés n'excède pas 10 équivalents par rapport à la quantité de magnésien.

30 Le mélange de solvants contient préférentiellement un alcane, en particulier l'hexane et l'heptane dans lesquels le butyléthylmagnésium et le di-n-hexylmagnésium sont commercialisés, et du toluène qui permet une solubilisation du sel de terre rare, partielle ou totale selon la nature de X.

Comme le montre la figure 1, la vitesse de la réaction dépend de la solubilité du sel de terre rare donc du choix du sel de terre rare et du choix du solvant. Ainsi, si on compare l'activité obtenue en utilisant le versatate de néodyme, $\text{Nd}(\text{versatate})_3$, avec celle obtenue en utilisant le chlorure de néodyme NdCl_3 et deux équivalents de THF, les autres paramètres étant identiques, on constate que l'activité maximale du catalyseur obtenu à partir de $\text{Nd}(\text{versatate})_3$ est presque de 800 kg d'éthylène polymérisé par mole de néodyme et par heure ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) contre environ 22 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dans le cas de NdCl_3 . Dans les deux cas, la masse de PE obtenu est la même, si on consomme la même quantité d'éthylène en adoptant un temps réactionnel plus long avec NdCl_3 . La longueur moyenne des chaînes formées est la même : la masse de PE et la longueur moyenne des chaînes ne dépend donc pas du choix du sel de terre rare.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le précurseur de ligand a pour formule $^{\text{Ra}}\text{CpH}$ dans laquelle $^{\text{Ra}}\text{CpH}$ représente un dérivé de cyclopentadiène éventuellement substitué de formule



dans laquelle les substituants R^1 à R^5 sont identiques ou différents et indépendamment choisis parmi

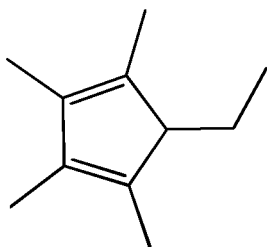
- l'hydrogène
- les groupes phényles ou ayles comportant de 5 à 20 atomes de carbone,
- les groupes silyles substitués par des groupements alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
- les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
- les groupes ayles, silyles ou alkyles, tels que définis précédemment, en outre reliés comme un pont à un autre $^{\text{Ra}}\text{CpH}$, identique ou différent du premier, ou reliés à une autre position du $^{\text{Ra}}\text{CpH}$ initial, formant ainsi un ou plusieurs cycles latéraux, en particulier l'indène et le fluorène,

- les groupes aryles, silyles ou alkyles, éventuellement pontant ou cyclisant tels que définis précédemment, en outre substitués par un ou plusieurs groupements, identiques ou différents, choisis parmi les fonctions suivantes : halogène, alcool, alkoxy, phénol, phénoxy, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, acide carboxylique, acide sulfonique, amine, imine, imide, amide, phosphine, phosphite, carbène en particulier 1,3-bis(alkyl)imidazol-2-ylidène.

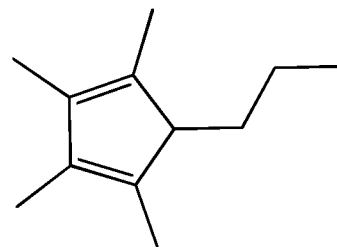
Le précurseur de ligand peut être un composé qui, par réaction avec les autres réactifs du mélange catalytique, en particulier en présence de dialkylmagnésien, est susceptible de former un anion cyclopentadiényle $^{\text{Ra}}\text{Cp}^-$, éventuellement substitué par des groupements R^1 à R^5 définis ci-dessus, en particulier les fulvènes.

Le précurseur de ligand peut également être un composé isoélectronique d'un cyclopentadiène, ou un composé susceptible de former, par réaction avec les autres composants du mélange réactionnel, un composé analogue isoélectronique d'un anion cyclopentadiényle, en particulier les carboranes, les trispyrazolylboranes, les béta-dicétones, les béta-diimines, les guanidines.

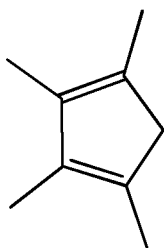
Les formules suivantes représentent certains ligands ou précurseurs de ligands, $^{\text{Ra}}\text{CpH}$, utilisés dans le procédé de l'invention.



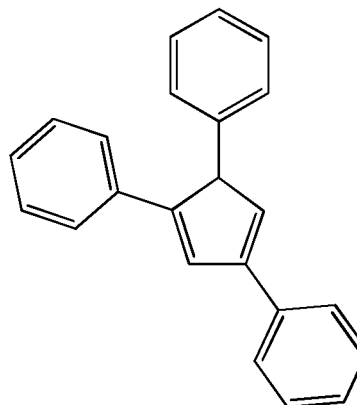
éthyltétraméthylcyclopentadiène



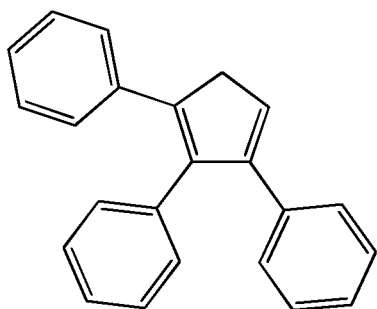
propyltétraméthylcyclopentadiène



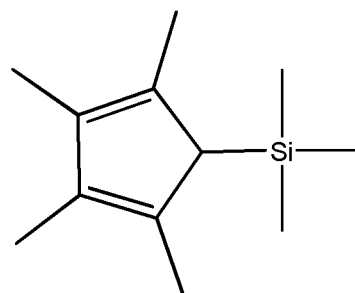
tétraméthylcyclopentadiène



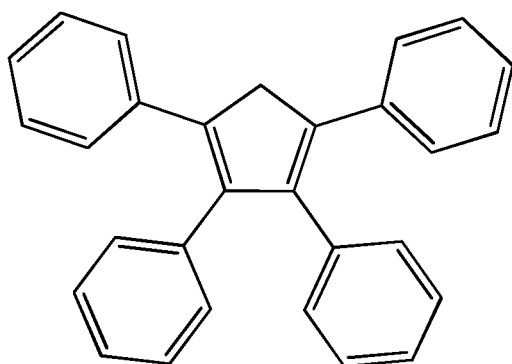
1,3,5-triphenylcyclopentadiène



1,2,3-triphénylcyclopentadiène
triméthylsilylcyclopentadiène

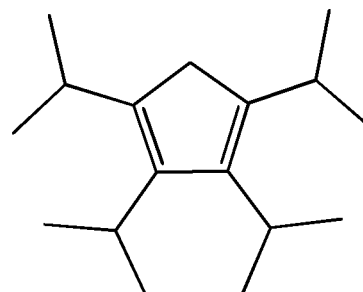


1,2,3,4-tétraméthyl-5-

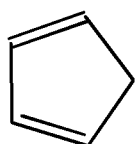


5

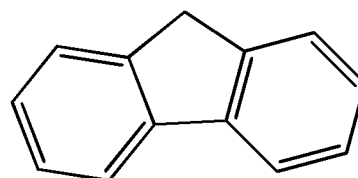
1,2,3,4-tétraphénylcyclopentadiène



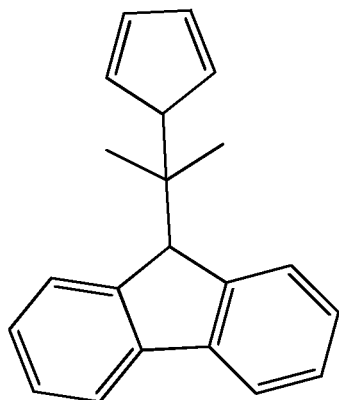
1,2,3,4- tétraisopropylcyclopentadiène



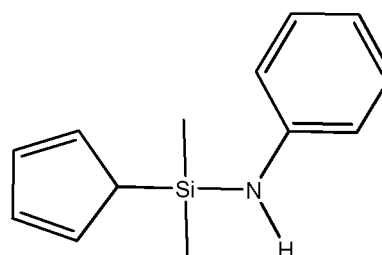
10 cyclopentadiène



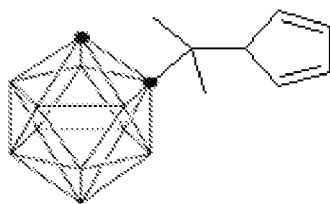
fluorène



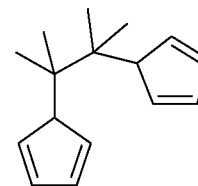
ligand ponté fluorène
et cyclopentadiène



$\text{CpSi}(\text{CH}_3)_2\text{NHPh}$

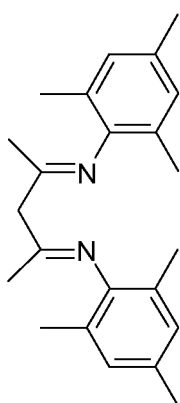


ligand ponté carborane
et cyclopentadiène



ansaCp

5



N,N-di-(2,4,6-triméthylphényl)-2,4-pentanedimine

La quantité de précurseur de ligand ^{Ra}CpH varie de 1 équivalent par rapport à la
10 quantité de sel de terre rare et 2 équivalents par rapport à la quantité de dialkylmagnésien.
Le rapport $^{Ra}CpH / MX_3$ est choisi de préférence supérieur ou égal à 2 lorsque l'on
souhaite une structure métallocène de terre rare.

Un autre cas particulier consiste à choisir de préférence le rapport $^{Ra}CpH / MX_3$
égal à 1, soit pour obtenir une structure ansa-métallocène ou hémimétallocène, selon la
15 structure du précurseur de ligand choisi.

Le terme "métallocène" désigne un complexe de cation métallique M avec deux
ligands, notamment de type anions cyclopentadiényles, éventuellement substitués, par
exemple $M(^{Ra}Cp)_2$.

Le terme "ansa-métallocène" désigne un métallocène dont les deux parties de type
20 cyclopentadiène sont reliées l'une à l'autre comme un pont par une chaîne aryle, silyle ou
alkyle telles que définies précédemment.

Le terme "hémimétallocène" désigne un complexe de cation métallique M avec un

seul ligand de type cyclopentadiène, notamment lorsque ce dernier possède un substituant dont la fonction, définie précédemment, se lie aussi au cation métallique M.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le catalyseur obtenu *in situ* entre le sel de terre rare MX_3 , le dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$ et le précurseur de
 5 ligand ^{Ra}CpH , est utilisé sans être isolé du milieu réactionnel, ledit catalyseur étant un métallocène ou un hémimétallocène du métal M associé au magnésium par les groupements R et R' dont les significations sont indiquées précédemment.

En général, le précatalyseur est isolé avant d'être mis en présence du magnésien de départ et de l'oléfine à polymériser. Dans le procédé, les composants du mélange sont
 10 introduits one pot, simplifiant ainsi la procédure. D'autre part, ceci peut permettre de faciliter le criblage du ligand ou précurseur de ligand.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, il est utilisé soit un seul sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente un élément terre rare choisi parmi le scandium $_{21}Sc$, l'yttrium $_{39}Y$, ou un lanthanide choisi parmi le lanthane
 15 $_{57}La$, le cérium $_{58}Ce$, le praséodyme $_{59}Pr$, le néodyme $_{60}Nd$, le prométhium $_{61}Pm$, le samarium $_{62}Sm$, l'euporium $_{63}Eu$, le gadolinium $_{64}Gd$, le terbium $_{65}Tb$, le dysprosium $_{66}Dy$, l'holmium $_{67}Ho$, l'erbium $_{68}Er$, le thulium $_{69}Tm$, l'ytterbium $_{70}Yb$, le lutétium $_{71}Lu$, ledit élément se trouvant sous forme cationique au degré d'oxydation +3, soit un mélange de sels de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M a les significations
 20 indiquées ci-dessus.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le sel de terre rare a pour formule MX_3 dans laquelle X est un anion monochargé associé au cation de l'élément M, X étant choisi parmi les carboxylates, les alcoolates, les hydrures, en particulier le borohydrure, les phénates, les amidures, les dicétonates, les halogènes, les
 25 (organo)phosphates, les phosphonates, les phosphinates, les nitrates, les sulfates, les sulfonates, en particulier choisi parmi les versatates, le borohydrure, ou le tertibutylate.

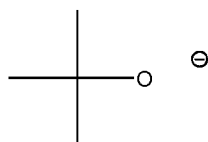
On choisit en particulier d'utiliser :

X égal au chlorure,

X égal au versatate, c'est à dire le mélange d'anions dérivés des isomères
 30 ramifiés d'acides carboxyliques tertiaires à 10 carbones de la marque « Versatic Acids » commercialisés par Shell,

X égal au borohydrure BH_4^-

X égal au tertibutylate de formule



Le sel de terre rare MX_3 peut éventuellement être accompagné de 1 à 10 équivalents d'un adduit tel que le diéthyléther, le tétrahydrofurane, la pyridine, le tributylphosphate, le chlorure de lithium et l'eau. D'autres adduits préférés sont les acides carboxyliques, les alcools, les phénols, les amines, les dicétones.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, au moins deux sels de terre rare de formule MX_3 sont utilisés, notamment le sel de didymium. Le sel de didymium contient un mélange des éléments praséodyme et néodymium.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le rapport de la quantité de magnésium par rapport à la quantité de terre rare Mg/M est supérieur à 1 et notamment varie de 1 à 100 000 et est en particulier choisi de 10 à 250, et notamment est égal à 50.

En dessous du rapport 1, en particulier dans le cas de l'utilisation de précurseurs de ligands qui nécessitent une déprotonation par deux équivalents de base pour être transformés en ligands, il n'y a pas assez d'alkyles apportés par le magnésium pour préparer le catalyseur de type métallocène d'une part et amorcer les chaînes de PE d'autre part. Comme on peut le voir sur la figure 2, pour un rapport Mg/Nd faible, la durée de vie du système catalytique est courte. A l'opposé, pour un rapport Mg/Nd élevé, le système catalytique est stable longtemps, bien que l'activité soit faible pendant la première étape. Ainsi, il n'y a pas vraiment de limite supérieure pour le rapport Mg/Nd , les seuls inconvénients étant la lenteur de croissance des chaînes et la viscosité résultant de la forte concentration en dialkylmagnésien.

La figure 2 montre les activités des systèmes catalytiques mesurées au cours de deux séries d'expériences, l'une en mélangeant *in situ* le sel $Nd(BH_4)_3$ et 2 équivalents de Cp^*H , l'autre en utilisant le précatalyseur $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2$ préalablement isolé. Dans chacune des deux séries d'expériences, la quantité de butyléthylmagnésium a été fixée avec des rapports Mg/Nd de 10, de 50 et de 250.

Une activité stable peut être observée si la quantité de magnésien est importante (plus le rapport Mg/Nd est important, plus cette activité est faible en intensité mais longue en durée).

Une augmentation d'activité rapide et importante est ensuite observée, jusqu'à une valeur de 2500 à 5000 kg/mol/h, peu dépendante de la quantité de magnésien, suivie d'une désactivation du système catalytique. Dans toutes les expériences, la réaction s'arrête pour des longueurs de chaînes sensiblement du même ordre de grandeur. Les masses de PE
5 obtenues sont proportionnelles aux quantités de Mg engagés et sont similaires entre les deux procédés. Ainsi, le procédé in situ de la présente invention, permet d'accéder à un système catalytique ayant sensiblement les mêmes propriétés que le procédé utilisant le précatalyseur $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ préalablement isolé.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, la température du milieu
10 réactionnel varie de -78°C à 200°C , et est en particulier de 20°C à 110°C , et notamment est égale à 90°C .

La température est choisie de façon à optimiser les performances de la réaction de polymérisation. Ce choix tient compte de nombreux paramètres. On cherche à en améliorer certains (vitesse de polymérisation, vitesse d'échange de chaînes alkyles avec l'agent de
15 transfert, solubilité du PE, viscosité, transfert de chaleur, homogénéité du milieu) et à en minimiser d'autres (réactions secondaires comme la β -H élimination, le couplage réducteur, la désactivation du catalyseur par formation d'un π -allyle, par dimérisation ou par décomposition du ligand cyclopentadiényle). Un compromis est donc recherché qui justifie le choix de la température.

20 Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le milieu réactionnel est saturé en éthylène sur la durée de la réaction par alimentation en éthylène, la pression en éthylène variant de 0,1 bar à 1 000 bars, en particulier variant de 1 à 50 bars, et est notamment égale à 1,1 bar.

Pour les pressions basses, la cinétique est proportionnelle à la pression (ordre de
25 réaction 1). Au dessus de 50 bars la vitesse n'augmente plus avec la pression. L'intérêt de travailler à très basse pression peut être de ralentir la vitesse de polymérisation pour mieux contrôler l'insertion de quelques unités éthylène dans les dialkylmagnésiens. L'intérêt de travailler à très haute pression (vers 1000 bars) peut être de travailler sans solvant en milieu supercritique, ce qui pourrait être un avantage du point de vue écologique.

30 Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, la température et la longueur des chaînes sont telles qu'au moins un produit de polymérisation précipite, et la réaction se poursuit alors en milieu réactionnel hétérogène.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le milieu réactionnel est formé :

- du ligand ou du précurseur de ligand,
- du sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente l'élément terre rare sous forme cationique choisi parmi le scandium $_{21}Sc$, l'yttrium $_{39}Y$, ou un lanthanide choisi parmi le lanthane $_{57}La$, le cérium $_{58}Ce$, le praséodyme $_{59}Pr$, le néodyme $_{60}Nd$, le prométhium $_{61}Pm$, le samarium $_{62}Sm$, l'euporium $_{63}Eu$, le gadolinium $_{64}Gd$, le terbium $_{65}Tb$, le dysprosium $_{66}Dy$, l'holmium $_{67}Ho$, l'erbium $_{68}Er$, le thulium $_{69}Tm$, l'ytterbium $_{70}Yb$, le lutétium $_{71}Lu$, et X l'anion qui lui est associé,
- d'un dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$ dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- de l'éthylène,

conduisant à la formation d'un premier catalyseur et des produits de polymérisation définis précédemment,

et d'un second catalyseur non-soluble dans ledit milieu réactionnel, conduisant à la formation de polyéthylène.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, dans le système catalytique

- le premier catalyseur est un métallocène ou un hémimétallocène du métal M associé au magnésium par les groupements R et R' dont les significations sont indiquées précédemment,

- le second catalyseur comprend un organométallique et un composé de formule $M'X'_4$ dans laquelle M' est un métal de transition, et X' est choisi parmi les halogènes, les groupes alkyles contenant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alkoxy contenant de 1 à 20 atomes de carbone et les groupes aryles comportant de 6 à 10 atomes de carbone

lesdits catalyseurs étant compatibles et fonctionnant en parallèle.

Le second catalyseur peut être constitué d'un catalyseur de type Ziegler-Natta, tel

que TiCl_4 en présence d'un organométallique.

Ce mode de réalisation permet de préparer des polymères à la distribution des masses moléculaires bimodale, le polymère étant alors qualifié de "polymère bimodal". Il existe ainsi deux groupes de molécules de masses moléculaires moyennes différentes, ceci
 5 pouvant se traduire par l'existence de plusieurs *maxima* dans la courbe obtenue par chromatographie à perméation de gel (GPC).

Ce genre de polymères permet d'associer les propriétés de chaque groupe de molécules dans un même matériau. Par exemple, des polymères de haute masse apportent une bonne tenue mécanique tandis que les faibles masses permettent de conserver une
 10 bonne fluidité à haute température au matériau ce qui facilite sa mise en oeuvre.

Pour obtenir un polymère bimodal, on peut utiliser deux catalyseurs fonctionnant en parallèle, chacun assurant l'obtention d'un groupe de chaînes de longueurs moyennes différentes. Ces deux catalyseurs doivent être compatibles entre eux, pouvant coexister et être actifs dans le même milieu.

15 Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le milieu réactionnel est hétérogène du fait de l'immobilisation de l'un au moins des composants du mélange, ligand ou précurseur de ligand, sel de terre rare, dialkylmagnésien, sur un support solide, ledit support choisi étant un support à base de silice, d'alumine, d'oxyde métallique, en particulier Nd_2O_3 ou CeO_2 , de sel métallique, en particulier MgCl_2 , de polymère
 20 synthétique, en particulier le polystyrène sulfonate, ou de polymère naturel, en particulier un polysaccharide, d'argile, de zéolithe, de MOF (Metal Organic Frameworks), de céramique, de nanotube de carbone, de graphène.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le milieu réactionnel est hétérogène du fait de l'immobilisation du ligand ou du précurseur de ligand,
 25 sur un support solide, ledit support choisi étant un support à base de silice, d'alumine, d'oxyde métallique, en particulier Nd_2O_3 ou CeO_2 , de sel métallique, en particulier MgCl_2 , de polymère synthétique, en particulier le polystyrène sulfonate, ou de polymère naturel, en particulier un polysaccharide, d'argile, de zéolithe, de MOF (Metal Organic Frameworks), de céramique, de nanotube de carbone, de graphène.

30 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on réalise une étape supplémentaire d'addition d'au moins un monomère polaire sur les produits de polymérisation de formule $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{R}'$, R et R' ayant les

significations définies précédemment, pour obtenir un copolymère à blocs.

Le terme "copolymère", par opposition à "homopolymère", désigne un polymère comportant deux monomères de nature différente. Par ce procédé, les copolymères formés et isolés après traitement des dialkylmagnésiens et élimination du magnésium, sont des
5 copolymères à blocs de formule



dans laquelle A et B représentent les deux motifs répétés, A provenant de l'éthylène (A=-(CH₂-CH₂)) et B provenant du monomère polaire.

10 A la fin de la polymérisation de l'éthylène, le bout de chaque chaîne étant lié à un atome de magnésium, une autre polymérisation peut être démarrée, en particulier avec un comonomère polaire.

Le polymère obtenu contient donc un bloc apolaire, provenant de l'éthylène, et un bloc polaire provenant du second monomère utilisé, ces deux parties étant liées de façon
15 covalente.

L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui associent celles obtenues pour les homopolymères correspondants.

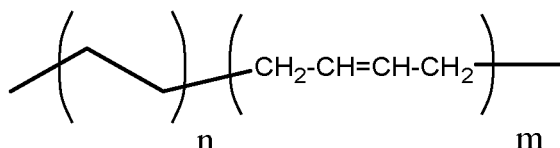
De plus, l'ajout d'une petite quantité de copolymère à blocs dans un mélange d'homopolymères non-miscibles l'un à l'autre, permet de structurer les phases et d'optimiser
20 les propriétés physiques. Les copolymères à blocs polaire-apolaire jouent donc un rôle de "compatibilisants" en permettant d'obtenir des structures plus homogènes, rôle leur donnant une forte valeur ajoutée. Les structures peuvent être des globules, des tubes et des feuillets, de taille intermédiaire entre nanométrique et micrométrique et sont les analogues des micelles chez les liquides.

25 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on réalise une étape supplémentaire d'addition d'une oléfine, en particulier choisie parmi

- les diènes conjugués, notamment le butadiène, l'isoprène, le myrcène ou l'ocimène,
- les alpha-oméga-diènes, notamment le 1,5-hexadiène,
- 30 ▫ les composés vinyliques aromatiques, notamment le styrène, le paraméthylstyrène, l'alphaméthylstyrène,
- les alpha-oléfines, notamment le propène, le butène, l'hexène, et l'octène,

ladite étape supplémentaire étant réalisée sur les produits de polymérisation de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$, R, R', n et m ayant les significations indiquées ci-dessus, pour obtenir un copolymère.

- 5 La formule générale du copolymère obtenu par polymérisations successives de l'éthylène puis du butadiène est la suivante :



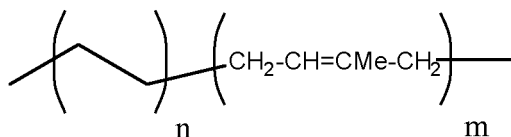
n et m ayant les significations indiquées précédemment

- 10 On obtient du polyéthylène-b-polybutadiène.

Dans ce qui précède et ce qui suit, « b » indique une liaison covalente entre les blocs indiqués de part et d'autre, au sein de chaque chaîne de polymère.

La formule générale du copolymère obtenu par polymérisations successives de l'éthylène puis de l'isoprène est la suivante :

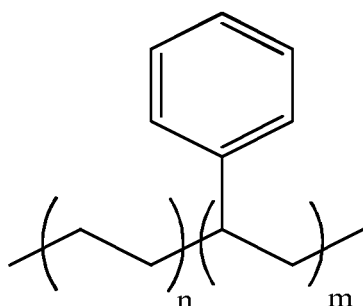
15



n et m ayant les significations indiquées précédemment

On obtient du polyéthylène-b-polyisoprène.

- 20 La formule générale du copolymère obtenu par polymérisations successives de l'éthylène puis du styrène est la suivante :

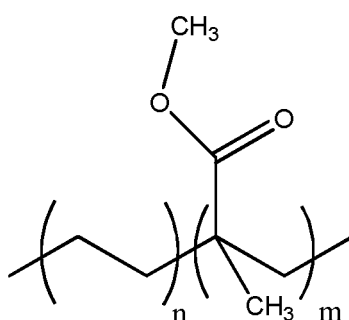


n et m ayant les significations indiquées précédemment

On obtient du polyéthylène-b-polystyrène.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le monomère polaire est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle, le (méth)acrylonitrile, les vinylpyridines, les lactones, les lactides, les lactames, les carbonates cycliques, les silsesquioxanes, les isocyanates, les époxydes, en particulier le méthacrylate de méthyle, l' ϵ -caprolactone, le L-lactide, le carbonate d'éthylène.

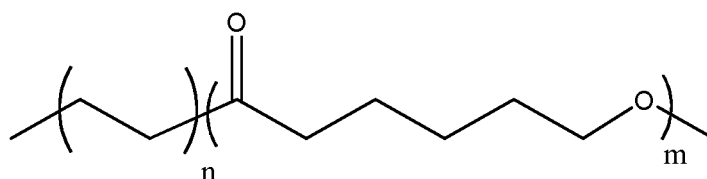
Par exemple, la formule générale du copolymère à blocs obtenu par polymérisations successives de l'éthylène puis du méthacrylate de méthyle est la suivante :



n et m ayant les significations indiquées précédemment

pour obtenir du polyéthylène-b-poly-méthacrylate de méthyle, PE-b-PMMA.

Un autre exemple est constitué par la formule générale du copolymère à blocs obtenu par polymérisations successives de l'éthylène puis de l' ϵ -caprolactone :



n et m ayant les significations indiquées précédemment

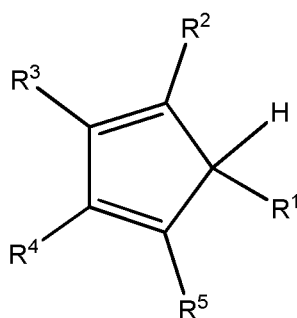
pour obtenir du polyéthylène-b-poly- ϵ -caprolactone, PE-b-PCL.

L'étape de polymérisation du monomère polaire est réalisée soit dans les mêmes conditions de réaction que l'étape de polymérisation de l'éthylène, soit en modifiant la température, la pression, en purgeant l'éthylène, en additionnant un gaz supplémentaire, un solvant supplémentaire, un catalyseur supplémentaire, un ligand supplémentaire ou une

quantité supplémentaire de sel de terre rare, les définitions desdits solvant, catalyseur, ligand, sel de terre rare étant celles précédemment indiquées. Ces modifications sont adaptées à la bonne conduite de la seconde étape de polymérisation. Le procédé comprend ensuite une étape d'hydrolyse ou d'éthanololyse des produits de réaction et une étape de
 5 récupération du copolymère biséquencé éthylène-comonomère polaire par filtration ou par extraction.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le mélange de composants comprend :

- 10 ▪ un premier ligand ou précurseur de ligand de formule ^{Ra}CpH , dans laquelle ^{Ra}CpH représente un dérivé de cyclopentadiène éventuellement substitué, de formule



dans laquelle les substituants R^1 à R^5 sont identiques ou différents et indépendamment choisis parmi

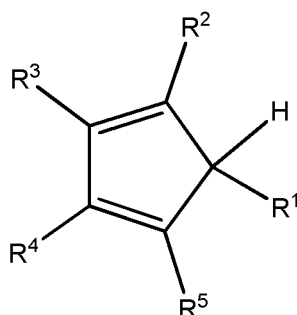
- 15 – l'hydrogène
- les groupes phényles ou aryles comportant de 5 à 20 atomes de carbone,
- les groupes silyles substitués par des groupements alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
- les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés
- 20 comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
- les groupes aryles, silyles ou alkyles, tels que définis précédemment, en outre reliés comme un pont à un autre ^{Ra}CpH , identique ou différent du premier, ou reliés à une autre position du ^{Ra}CpH initial, formant ainsi un ou plusieurs cycles latéraux, en particulier l'indène et le fluorène,
- 25 – les groupes aryles, silyles ou alkyles, éventuellement pontant ou cyclisant tels que définis précédemment, en outre substitués par un ou plusieurs groupements, identiques ou différents, choisis parmi les fonctions suivantes : halogène, alcool, alkoxy, phénol, phénoxy, thiol, thioéther,

sulfone, sulfoxide, acide carboxylique, acide sulfonique, amine, imine, imide, amide, phosphine, phosphite, carbène en particulier 1,3-bis(alkyl)imidazol-2-ylidène,

- 5 ▪ un second ligand ou précurseur de ligand de formule ^{Rb}CpH dont la signification est la même que celle indiquée ci-dessus pour ^{Ra}CpH , à la condition que ^{Ra}CpH et ^{Rb}CpH soient différents,
- 10 ▪ au moins un sel de terre rare de formule MX_3 , dans laquelle M représente un élément terre rare choisi parmi le scandium $_{21}Sc$, l'yttrium $_{39}Y$, ou un lanthanide choisi parmi le lanthane $_{57}La$, le cérium $_{58}Ce$, le praséodyme $_{59}Pr$, le néodyme $_{60}Nd$, le prométhium $_{61}Pm$, le samarium $_{62}Sm$, l'euporium $_{63}Eu$, le gadolinium $_{64}Gd$, le terbium $_{65}Tb$, le dysprosium $_{66}Dy$, l'holmium $_{67}Ho$, l'erbium $_{68}Er$, le thulium $_{69}Tm$, l'ytterbium $_{70}Yb$, le lutétium $_{71}Lu$, et dans laquelle X est un anion monochargé associé au cation de l'élément M, X étant
- 15 choisi parmi les carboxylates, les alcoolates, les hydrures, les phénates, les amidures, les dicétonates, les halogénures, les (organo)phosphates, les phosphonates, les phosphinates, les nitrates, les sulfates, les sulfonates, en particulier choisi parmi l'ion versatate, borohydrure, ou tertibutylate.

20 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le mélange de composants comprend :

- un premier ligand ou précurseur de ligand de formule ^{Ra}CpH , dans laquelle ^{Ra}CpH représente un dérivé de cyclopentadiène éventuellement substitué, de formule



25 dans laquelle les substituants R^1 à R^5 sont identiques ou différents et indépendamment choisis parmi

- l'hydrogène
- les groupes phényles ou ayles comportant de 5 à 20 atomes de carbone,

- les groupes silyles substitués par des groupements alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - 5 – les groupes aryles, silyles ou alkyles, tels que définis précédemment, en outre reliés comme un pont à un autre $^{\text{Ra}}\text{CpH}$, identique ou différent du premier, ou reliés à une autre position du $^{\text{Ra}}\text{CpH}$ initial, formant ainsi un ou plusieurs cycles latéraux, en particulier l'indène et le fluorène,
 - 10 – les groupes aryles, silyles ou alkyles, éventuellement pontant ou cyclisant tels que définis précédemment, en outre substitués par un ou plusieurs groupements, identiques ou différents, choisis parmi les fonctions suivantes : halogène, alcool, alkoxy, phénol, phénoxy, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxide, acide carboxylique, acide sulfonique, amine, imine, imide, amide, phosphine, phosphite, carbène en particulier 1,3-
 - 15 bis(alkyl)imidazol-2-ylidène,
- un second ligand ou précurseur de ligand de formule $^{\text{Rb}}\text{CpH}$ dont la signification est la même que celle indiquée ci-dessus pour $^{\text{Ra}}\text{CpH}$, à la condition que $^{\text{Ra}}\text{CpH}$ et $^{\text{Rb}}\text{CpH}$ soient différents,
- 20 ▪ au moins un sel de terre rare de formule MX_3 , dans laquelle M représente un élément terre rare choisi parmi le scandium $_{21}\text{Sc}$, l'yttrium $_{39}\text{Y}$, ou un lanthanide choisi parmi le lanthane $_{57}\text{La}$, le cérium $_{58}\text{Ce}$, le praséodyme $_{59}\text{Pr}$, le néodyme $_{60}\text{Nd}$, le prométhium $_{61}\text{Pm}$, le samarium $_{62}\text{Sm}$, l'euporium $_{63}\text{Eu}$, le gadolinium $_{64}\text{Gd}$, le terbium $_{65}\text{Tb}$, le dysprosium
- 25 $_{66}\text{Dy}$, l'holmium $_{67}\text{Ho}$, l'erbium $_{68}\text{Er}$, le thulium $_{69}\text{Tm}$, l'ytterbium $_{70}\text{Yb}$, le lutétium $_{71}\text{Lu}$, et dans laquelle X est un anion monochargé associé au cation de l'élément M, X étant choisi parmi les carboxylates, les alcoolates, les hydrures, les phénates, les amidures, les dicétonates, les halogénures, les (organo)phosphates, les phosphonates, les phosphinates, les nitrates, les sulfates, les sulfonates, en particulier choisi parmi l'ion versatate,
- 30 borohydrure, ou tertibutylate,
- au moins un dialkylmagnésien de formule R-Mg-R' dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent des groupes aryles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou

non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

- de l'éthylène,

5 ▪ une seconde oléfine, en particulier choisie parmi

- les diènes conjugués, notamment le butadiène, l'isoprène, le myrcène ou l'ocimène,

- les alpha-oméga-diènes, notamment le 1,5-hexadiène,

10 ▪ les composés vinyliques aromatiques, notamment le styrène, le paraméthylstyrène, l'alphaméthylstyrène,

- les alpha-oléfines, notamment le propène, le butène, l'hexène, et l'octène,

et permet d'obtenir, par le procédé du Chain Shuttling Catalysis, des dialkylmagnésiens à longues chaînes dont les chaînes sont des copolymères de l'éthylène et d'un autre monomère choisi parmi les oléfines désignées ci-dessus.

15 Le procédé du « Chain Shuttling Catalysis » met en jeu deux structures organométalliques de nature différente, par exemple métallocènes ou hémimétallocènes de terre rare, chacune étant associée à un agent de transfert qui leur est commun, par exemple le dialkylmagnésien. Le système catalytique de polymérisation fonctionne alors par

20 transfert en continu des chaînes de polymère entre les deux types de structures métallocène ou hémimétallocène, ce mécanisme étant généralement appelé « Chain Shuttling Catalysis ».

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, ce dernier comporte une ou plusieurs étapes supplémentaires permettant de préparer des

25 polyéthylènes possédant une fonction terminale, en particulier choisie parmi :

- les alcools primaires linéaires gras PE-OH obtenus par oxydation, en particulier par l'oxygène, des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

30

- les α -oléfines PE-CH=CH₂ par décomposition thermique des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

▫ les acides PE-COOH, par réaction entre le CO₂ et des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

▫ les thiols PE-SH par une synthèse comportant trois étapes,

- 5 – une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,
- une deuxième étape comprenant la fabrication de composés dithiocarbamates par réaction entre le disulfirame (disulfure de tétraéthylthiurame) et les produits de polymérisation obtenus ci-
- 10 dessus,
- une troisième étape comprenant la réduction des dithiocarbamates obtenus à l'étape précédente,

15 ▫ les composés iodés PE-I par réaction entre le diiode I₂ et des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

▫ les azides PE-N₃ par une synthèse comportant trois étapes,

- 20 – une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,
- une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I₂ et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,
- une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium
- 25 sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,

▫ les amines PE-NH₂ par une synthèse comportant quatre étapes,

- 30 – une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,
- une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I₂ et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,

- une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,
- une quatrième étape comprenant la réduction des azides obtenus dans la troisième étape,

5

▫ les fonctions colorantes, en particulier les porphyrines PE-Dye par une synthèse comportant quatre étapes,

10

- une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,
- une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I_2 et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,

15

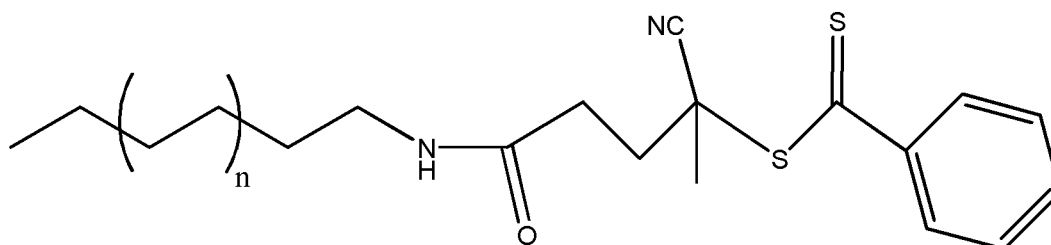
- une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,
- une quatrième étape comprenant la réaction des azotures formés dans la troisième étape avec une porphyrine fonctionnalisée par une fonction alcyne en présence de bromure de cuivre (I),

20

▫ les étiquettes fluorescentes, en particulier du type rhodamine, PE-Tag par réaction entre la rhodamine B base et des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

25

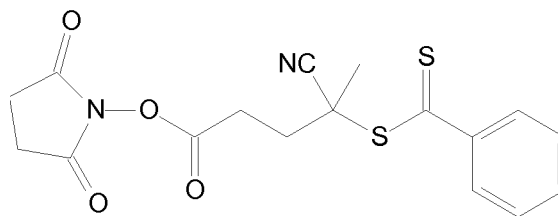
▫ les agents de transfert par addition et fragmentation réversible PE-RAFT, en particulier les composés de formule générale suivante



dans laquelle

n représente le nombre moyen d'enchaînement $-CH_2-CH_2-$ supérieurs à 1, notamment compris de 20 à 200,

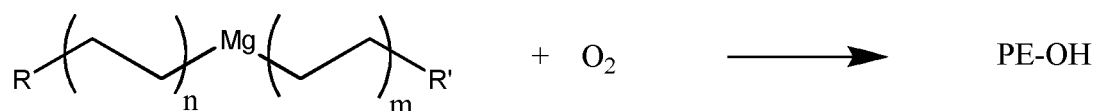
par réaction entre des produits de polymérisation fonctionnalisés amino PE-NH₂ définis ci-dessus et le produit dithiocarbonylé de formule générale suivante :



5

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des alcools primaires linéaires gras par oxydation, en particulier par l'oxygène, des produits de polymérisation de formule R-(CH₂-CH₂)_n-Mg-(CH₂-CH₂)_m-R', R et R' ayant les significations définies précédemment.

10 Les dialkylmagnésiens obtenus ont des propriétés chimiques analogues à celles des réactifs de Grignard et réagissent en particulier avec le dioxygène pour donner des alcools à longue chaînes selon l'équation ci-dessous :

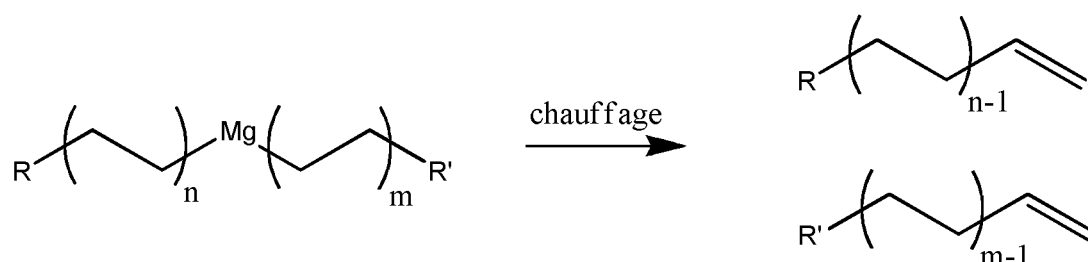


15

R, R', n et m ayant les significations indiquées précédemment

"PE-OH" signifie polyéthylène hydroxylé en position terminale.

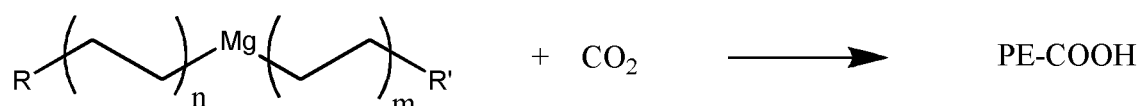
20 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique en particulier des α-oléfinés par décomposition thermique des produits de polymérisation de formule R-(CH₂-CH₂)_n-Mg-(CH₂-CH₂)_m-R', R et R' ayant les significations définies précédemment.



R, R', n et m ayant les significations indiquées précédemment

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des acides par réaction entre le CO_2 et des produits de polymérisation de formule $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{R}'$, R et R' ayant les significations définies précédemment.

- 5 La réaction des dialkylmagnésiens à longues chaînes avec le dioxyde de carbone conduit à des acides carboxyliques selon l'équation suivante :



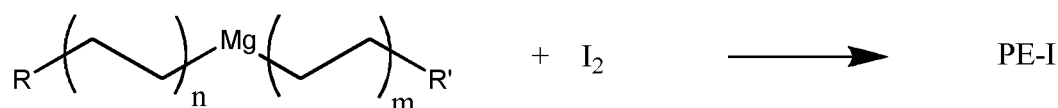
- 10 R, R', n et m ayant les significations indiquées précédemment
 "PE-COOH" signifie polyéthylène portant un groupe carboxylique en position terminale.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des thiols par une synthèse comportant trois étapes,

- 15 – une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation de formule $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{R}'$, R, R', n et m ayant les significations définies précédemment,
 – une deuxième étape comprenant la fabrication de composés dithiocarbamates par réaction entre le disulfirame (disulfure de tétraéthylthiurame) et les produits de polymérisation obtenus ci-dessus,
 20 – une troisième étape comprenant la réduction des dithiocarbamates obtenus à l'étape précédente,
 pour obtenir des thiols.

- 25 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des composés iodés par réaction entre le diiode I_2 et des produits de polymérisation de formule $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{R}'$, R et R' ayant les significations définies précédemment.

La réaction des dialkylmagnésiens à longues chaînes avec le diiode conduit à des dérivés iodés terminaux selon l'équation suivante :



R, R', n et m ayant les significations indiquées précédemment

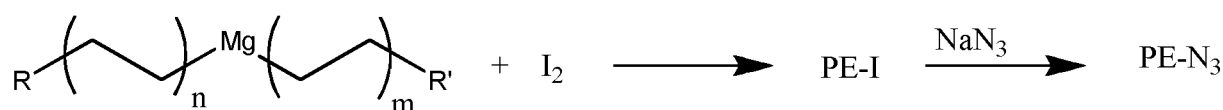
"PE-I" signifie polyéthylène portant un atome d'iode en position terminale.

5 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des azides par une synthèse comportant trois étapes,

- une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation de formule $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{R}'$, R et R' ayant les significations définies précédemment,
- une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I_2 et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,
- une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,

15 pour obtenir des azides.

PE-I précédemment obtenu est modifié par réaction avec l'azoture de sodium pour donner des azides à longues chaînes selon la suite de réaction représentée dans le schéma suivant :



R, R', n et m ayant les significations indiquées précédemment

25 "PE-N₃" signifie polyéthylène portant une fonction azide en position terminale.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des amines par une synthèse comportant quatre étapes,

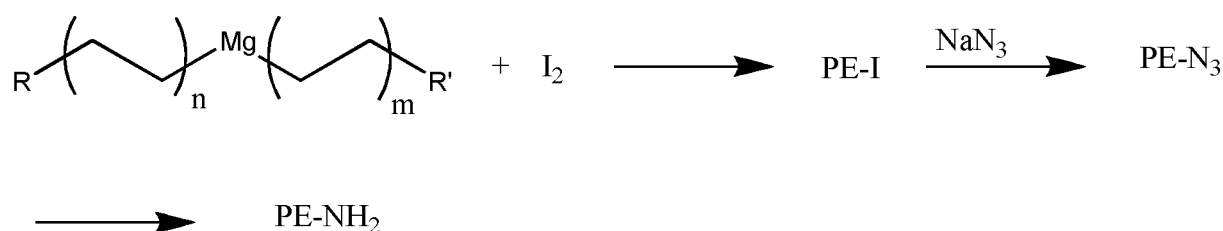
- 30 – une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation de

formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$, R et R' ayant les significations définies précédemment,

- une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I_2 et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,
- une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,
- une quatrième étape comprenant la réduction des azides obtenus dans la troisième étape,

pour obtenir des amines.

PE-I précédemment obtenu est modifié par réaction avec l'azoture de sodium pour donner des azides à longues chaînes réduits ensuite en amines selon la suite de réaction représentée dans le schéma suivant :



R, R', n et m ayant les significations indiquées précédemment

"PE-NH₂" signifie polyéthylène portant une fonction amine en position terminale

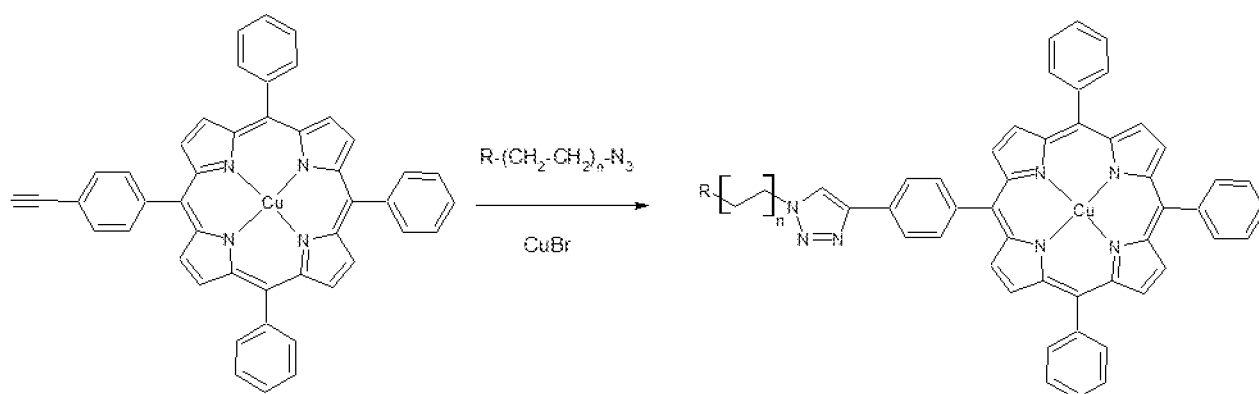
Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des polyéthylènes fonctionnalisés par une porphyrine, comprenant quatre étapes,

- une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$, R et R' ayant les significations définies précédemment,
- une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I_2 et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,
- une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,

- une quatrième étape comprenant la réaction des azotures formés dans la troisième étape avec une porphyrine fonctionnalisée par une fonction alcyne en présence de bromure de cuivre (I),

5 pour obtenir des polyéthylènes fonctionnalisés par une porphyrine.

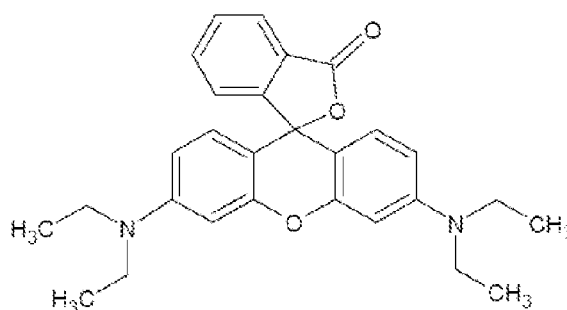
L'azide terminal précédemment obtenu réagit avec une porphyrine portant une fonction alcyne en présence de CuBr selon l'équation suivante :



10

On obtient "PE-Dye", du polyéthylène portant un groupe porphyrine en position terminale.

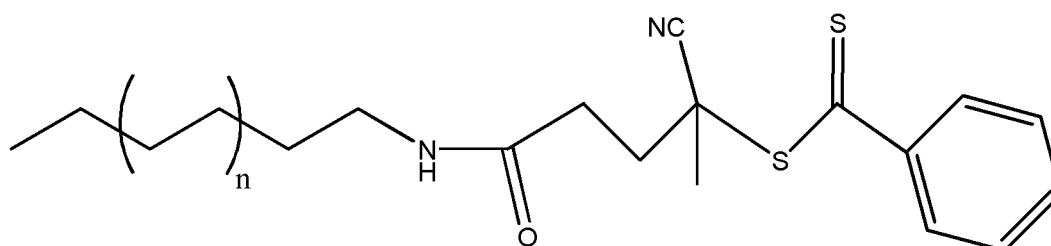
15 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des polyéthylènes fonctionnalisés par une rhodamine fluorescente, par réaction entre la rhodamine B base (solvent red 49) de formule suivante :



20 et des produits de polymérisation de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$, R et R' ayant les significations définies précédemment, pour obtenir "PE-Tag", du polyéthylène portant un groupe rhodamine fluorescente en position terminale.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique le

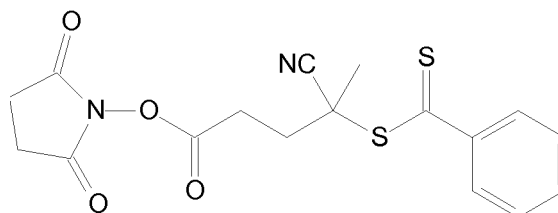
composé PE-NH-RAFT de formule générale suivante :



dans laquelle

n représente le nombre moyen d'enchaînement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ supérieurs à 1,
notamment compris de 20 à 200,

par réaction entre des produits de polymérisation fonctionnalisés amino PE-NH₂ définis ci-dessus et le produit dithiocarbonylé de formule générale suivante :



Le produit dithiocarbonylé est préparé par réaction entre l'acide 4-cyano-4-(thiobenzoylthio)pentanoïque et le N-hydroxysuccinimide en présence de dicyclohexylcarbodiimide (Briquel R., Mazzolini J., Le Bris T., Boyron O., Boisson F., Delolme F., D'Agosto F., Boisson C., Spitz R., *Angew. Chem.*, **2008**, 47(48) 9311-9313.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, on fabrique des copolymères selon une procédure de type RAFT par réaction entre le composé PE-NH-RAFT et l'acrylate de n-butyle (nBuA), pour obtenir un copolymère polyéthylène-b-polyacrylate de n-butyle. L'assemblage se fait par une liaison amide.

Parmi les différentes techniques de polymérisation, la polymérisation RAFT (polymérisation par Transfert Réversible par Addition-Fragmentation) est la technique la plus versatile et elle fait l'objet aujourd'hui de recherches importantes. Elle fait appel à des agents de transfert appelés « agents RAFT » possédant un groupement thiocarbonylthio, tel que celui formé dans le procédé.

L'emploi d'agents RAFT porteurs de groupements fonctionnels permet la synthèse de polymères fonctionnalisés en bout de chaîne.

Exemples

Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte. Les réactifs ont été préalablement purifiés et les solvants séchés.

abréviations utilisées : BEM = butyléthylmagnésium, commercial, fourni par Texas Alkyl, 20% en masse dans l'heptane ; THF = tétrahydrofurane ; Et₂O = diéthyléther ; HCp* = pentaméthylcyclopentadiène ; CPG = chromatographie phase gazeuse ; RMN = résonance magnétique nucléaire ; PE = polyéthylène.

Le di-n-hexylmagnésium, commercial, est fourni par Akzo-Nobel, 20% en masse dans l'heptane.

Exemple 1 : préparation de polyéthylène (PE) par polymérisation de l'éthylène en utilisant le versatate de néodyme Nd(vers)₃

En boîte à gants, on pèse 13,6 mg soit 23,7 μ mol de versatate de néodyme (symbolisé par LnX₃) et 7,0 mg soit 51 μ mol de pentaméthylcyclopentadiène (HC₅Me₅ symbolisé par HCp*). L'ensemble est dissout dans 5 mL de toluène anhydre et dégazé et donne une solution homogène verte. Egalement en boîte à gants, on prépare une solution de dialkylmagnésien dans 15 mL de toluène, en pesant 111 mg soit 200 μ mol de ButylEthylMagnésium (CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-Mg-CH₂-CH₃ symbolisé par BEM) sous forme d'une solution à 20% massique dans l'heptane. La solution de BEM est transportée en dehors de la boîte à gants dans une seringue étanche et immédiatement injectée dans un réacteur de polymérisation alimenté en éthylène (CH₂=CH₂) sous une pression constante de 1,5 bar et régulé en température à 90°C. L'agitation mécanique est suffisante pour atteindre rapidement l'équilibre de saturation du gaz dans la solution. La solution de LnX₃ et HCp* est ensuite injectée dans le réacteur, ce qui constitue le départ de la réaction. L'évolution de la réaction est suivie grâce à la mesure du débit d'éthylène consommé au cours du temps (voir Figure 1). L'activité catalytique la plus élevée de 800 kg/mol/h est observée vers 6-7 minutes, après une activité initiale de 100 kg/mol/h stable pendant 4 minutes. Au bout de 15 minutes, la réaction apparaît terminée car la consommation d'éthylène s'est arrêtée. La solution homogène est alors coulée sous vive agitation dans une solution à 20°C constituée de 100 mL de méthanol dégazé et 1 mL d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité floconneux résultant est filtré, rincé avec

du méthanol pur, puis séché. On obtient 1,05 g de poudre blanche que les analyses par résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C , spectroscopie infra-rouge, chromatographie d'exclusion stérique et par calorimétrie différentielle à balayage ont caractérisé comme étant du polyéthylène linéaire $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$ avec une valeur moyenne de x d'environ 200 et une dispersité de 1,2. Ceci correspond à des dialkylmagnésiens de type $\text{Bu}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{Et}$ dans lesquels le nombre de molécules d'éthylène en croissance dans les deux chaînes carbonées présente une valeur moyenne n et m de 100.

10 Exemple 2 : préparation de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant du chlorure de néodyme NdCl_3

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on prépare par pesée en boîte à gants 39,4 mg soit 0,1 mmol de chlorure de néodyme ayant 2 équivalents d'adduit tétrahydrofurane ($\text{NdCl}_3\cdot\text{THF}_2$ symbolisé par LnX'_3) et 6,2 mg soit 45 μmol de HCp^* dans 5 mL de toluène anhydre et dégazé. Après une forte agitation pendant 5 minutes, l'ensemble reste hétérogène sous forme d'une suspension de poudre bleue. Egalement en boîte à gants, on prépare une solution de BEM dans 15 mL de toluène par pesée de 110,5 mg d'une solution de BEM à 20% massique dans l'heptane. La solution de BEM est injectée dans un réacteur de polymérisation alimenté en éthylène sous une pression constante de 1,5 bar et régulé en température à 90°C , sous agitation mécanique. La suspension contenant LnX'_3 et HCp^* dans 5 mL de toluène est ensuite injectée dans le réacteur. L'activité catalytique, calculée à partir du débit d'éthylène consommé au cours du temps, est comprise entre 1 et 3 kg/h/mol pendant les 60 premières minutes, puis l'activité croît brusquement et passe par un maximum de 22 kg/h/mol vers 72 minutes avant de décroître et tendre vers une activité nulle au bout de 90 minutes (voir Figure 1). La suspension est alors traitée par la procédure habituelle pour éliminer les sels métalliques et les composés solubles dans le méthanol acidifié. On obtient 0,70 g de polyéthylène ayant des propriétés identiques au produit de l'exemple 1.

La comparaison des exemples 1 et 2 montre que, si on assimile l'activité apparente du système à la quantité de catalyseur réellement présente dans le milieu, alors la formation du catalyseur est correcte dans le cas de l'exemple 1 du fait de la solubilisation des composés du mélange tandis qu'elle est défavorisée par l'utilisation d'un sel de

néodyme peu soluble dans le toluène pour l'exemple 2. Cependant, le polymère final est identique dans les deux exemples car il provient de dialkylmagnésiens à longues chaînes dont les propriétés sont liées à la quantité initiale de BEM (identique dans les deux exemples) et non à la quantité de néodyme présent dans le catalyseur, qui n'affecte que la vitesse de la réaction.

voir **Figure 1** pour comparaison des activités liées aux exemples 1 et 2.

Exemple 3 : préparation de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le tertiobutylate de néodyme $\text{Nd}(\text{OtBu})_3$

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on emploie 36,9 mg soit 0,1 mmol de tertiobutylate de néodyme ($\text{Nd}((-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$ symbolisé par LnX'''_3), 27 mg soit 0,2 mmol de HCp^* et 2,8 g soit 5 mmol de BEM dans 100 mL de toluène à 80°C, avec une pression d'éthylène de 1,1 bar. L'activité catalytique, calculée à partir du débit d'éthylène consommé au cours du temps, est constante à 30 kg/mol/h. Après une durée de 2 heures, la polymérisation est arrêtée volontairement pour éviter l'augmentation attendue d'activité, la précipitation des produits et leur prise en masse dans le réacteur. La solution homogène visqueuse est alors traitée par la procédure habituelle. On obtient 5,70 g de polyéthylène de masse molaire moyenne en nombre de 670 g/mol et de dispersité 1,3. Ceci correspond à des dialkylmagnésiens de type $\text{Bu}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{-Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m\text{-Et}$ dans lesquels le nombre de molécules d'éthylène en croissance dans les deux chaînes carbonées présente une valeur moyenne n et m de 22.

Exemple 4 : préparation de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le borohydrure de néodyme $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on emploie 1,8 mg soit 4,5 μmol de borohydrure de néodyme ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3\text{THF}_3$ symbolisé par LnX'''_3), 3,1 mg soit 22,8 μmol de HCp^* et 117 mg soit 208 μmol de BEM dans 20 mL de toluène à 90°C, avec une pression d'éthylène de 2,0 bar. L'activité catalytique, calculée à partir du débit d'éthylène consommé au cours du temps, est d'abord stable vers 500 kg/mol/h pendant quelques minutes, puis passe par un maximum à 4500 kg/mol/h vers 12 minutes avant de décroître et tendre vers une activité nulle au bout de 30 minutes. Après traitement par

la procédure habituelle, on obtient 2,42 g de polyéthylène, de masse molaire moyenne en nombre 5100 g/mol et de dispersité 1,8. Ceci correspond à des dialkylmagnésiens de type $\text{Bu}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{-Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m\text{-Et}$ dans lesquels le nombre de molécules d'éthylène en croissance dans les deux chaînes carbonées présente une valeur moyenne n et m de 180.

Exemple 5 : Préparation de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant soit le précatalyseur $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, soit par le procédé *in situ* de la présente invention, et comparaison de ces deux modes.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on réalise deux séries d'expériences en employant à chaque fois 4 μmol de terre rare. Dans la première série, appelée « *in situ* », on emploie le mélange de LnX'''_3 et de 2 équivalents de HCp^* . Dans la deuxième série, appelée « $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ », on emploie le précatalyseur chlorure de bis(pentaméthylcyclopentadiényl)néodyme, adduit de chlorure de lithium et de deux molécules d'éther diéthylique, $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$. Dans chaque série, trois expériences sont effectuées avec différentes quantités de BEM : 40 μmol soit $\text{Mg}/\text{Nd} = 10$, 200 μmol soit $\text{Mg}/\text{Nd} = 50$ ou 1 mmol soit $\text{Mg}/\text{Nd} = 250$. La polymérisation est conduite dans 20 mL de toluène à 90°C et à une pression constante de 2,0 bar d'éthylène. Pendant la réaction, un débitmètre massique mesure la quantité d'éthylène consommé au cours du temps. Les données enregistrées pour chaque expérience permettent de caractériser l'activité du système catalytique exprimée en kg d'éthylène consommé par mole de néodyme et par heure ; elles sont présentées sous forme de courbes dans la figure 2. On remarque que le système catalytique *in situ* présente les mêmes caractéristiques qu'avec l'utilisation de $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$: Une activité stable peut être observée si la quantité de magnésien est importante (plus le rapport Mg/Nd est important, plus cette activité est faible en intensité mais longue en durée). Une activité importante est ensuite observée, suivie d'une désactivation du système catalytique. Dans toutes les expériences, la réaction s'arrête pour des longueurs de chaînes du même ordre de grandeur et les masses de polyéthylène sont proportionnelles aux quantités d'alkyle portées par le magnésium.

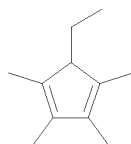
voir **Figure 2.**

Exemple 6 : Contrôle de la longueur des chaînes par CPG

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on emploie 8,1 mg soit 20 μmol de LnX''_3 , avec 7,5 mg soit 55 μmol de HCp^* et 0,97 g soit 1,0 mmol de di-n-hexylmagnésium sous forme de solution à 20 % massique dans l'heptane. La réaction est conduite dans 20 mL de toluène à 90°C, avec une pression d'éthylène de 1,1 bar. L'activité catalytique est calculée à partir de la valeur mesurée par le débitmètre massique placé à l'entrée de l'éthylène à pression constante. L'activité, partant de zéro au moment du mélange in situ, croît en quelques minutes et se stabilise ensuite à 26 kg/mol/h. Après 30 minutes de réaction, la masse d'éthylène lue sur le totaliseur du débitmètre massique est de 550 mg. La réaction est stoppée volontairement avant la fin, dans le but de soumettre le produit d'hydrolyse de la réaction à une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette analyse permet d'étudier la distribution statistique des longueurs de chaînes de polyéthylène. Le signal du détecteur à ionisation de flamme (FID) est reproduit sur la **figure 3**. On y voit une série de pics qui, par référence avec des étalons, correspondent à des alcanes linéaires ayant un nombre pair de carbones de 12C à 44C. Un dosage quantitatif par ajout d'étalon interne C13 permet de déterminer la quantité d'éthylène polymérisé et le nombre total de chaînes. Ces nombres correspondent respectivement à la masse d'éthylène mesurée au débitmètre et au nombre d'alkyles portés par le magnésien pesé au départ. Les calculs permettent aussi de déterminer la dispersité de 1,10. Cette valeur caractérise une répartition très étroite des longueurs de chaînes, proche de la valeur statistique de Poisson. Ces informations prouvent que le système catalytique est efficace pour une polymérisation bien contrôlée.

Exemple 7 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand éthyltétraméthylcyclopentadiényle

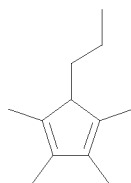
Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand éthyltétraméthylcyclopentadiène représenté ci-dessous à la place du pentaméthylcyclopentadiène, on obtient une courbe de consommation semblable à celle observée pour l'exemple 6. L'activité stable est enregistrée à 28 kg/mol/h et la dispersité mesurée par CPG est de 1,12. Le ligand étudié permet donc la préparation in situ d'un système catalytique très semblable à celui obtenu avec Cp^* .



Ethyltétraméthylcyclopentadiène

Exemple 8 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand propyltétraméthylcyclopentadiényle

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand tétraméthylpropylcyclopentadiène représenté ci-dessous à la place du pentaméthylcyclopentadiène, on obtient une courbe de consommation semblable à celle observée pour l'exemple 6. L'activité stable est enregistrée à 26 kg/mol/h et la dispersité mesurée par CPG est de 1,12. Le ligand étudié permet donc la préparation in situ d'un système catalytique très semblable à celui obtenu avec Cp*.

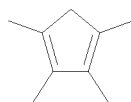


Tétraméthylpropylcyclopentadiène

Exemple 9 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand tétraméthylcyclopentadiényle

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand tétraméthylcyclopentadiène représenté ci-dessous à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Un autre essai réalisé dans les mêmes conditions opératoires mais avec dix fois moins de magnésien, c'est-à-dire avec 0,1 mmol de di-n-hexylmagnésium, a permis d'observer une activité maximale de 17 kg/mol/h. Le polymère obtenu après polymérisation de 55 mg d'éthylène est, d'après l'analyse CPG, semblable à celui de l'exemple 6. Cependant la dispersité de 1,23 et la présence d'alcane légers (hexane, octane) traduit une difficulté du catalyseur à réaliser rapidement le mécanisme de transfert d'alkyles sur le

site de croissance. Le ligand étudié permet donc la préparation in situ d'un système catalytique moins actif en croissance et en transfert de chaînes, que celui obtenu avec Cp*.



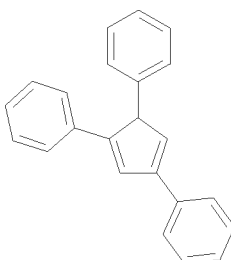
5

Tétraméthylcyclopentadiène

Exemple 10 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand 1,3,5-triphénylcyclopentadiényle

10 Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand 1,3,5-triphénylcyclopenta-1,3-diène représenté ci-dessous à la place du pentaméthylcyclopentadiène, on obtient une courbe de consommation très différente de celle observée pour l'exemple 6 : l'activité est forte après quelques minutes (185 kg/mol/h) et décroît ensuite lentement. Le polymère obtenu présente, d'après l'analyse CPG, une dispersité de 1,15 et des quantités significatives, 9 %mol, de terminaisons vinyliques. Ces chaînes résultent d'un mécanisme de transfert irréversible. Le ligand

15 étudié permet donc la préparation in situ d'un système catalytique différent de celui obtenu avec Cp*, moins sélectif pour la production de dialkylmagnésiens à longues chaînes.



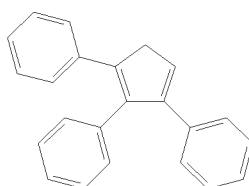
20

1,3,5-triphénylcyclopenta-1,3-diène

Exemple 11 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand 1,2,3-triphénylcyclopentadiényle

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de

ligand 1,2,3-triphénylcyclopentadiène représenté ci-dessous à la place du pentaméthylcyclopentadiène, on obtient une courbe de consommation assez faible (maximum 10 kg/mol/h). Le polymère obtenu présente, d'après l'analyse CPG, une dispersité très large de 1,34 et des quantités importantes, 20% mol, de terminaisons vinyliques. Le ligand étudié permet donc la préparation in situ d'un système catalytique différent de celui obtenu avec Cp*, peu compatible avec la production de dialkylmagnésiens à longues chaînes.

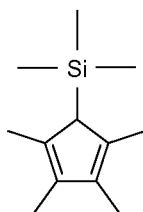


1,2,3-triphénylcyclopentadiène

10

Exemple 12 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand 1,2,3,4-tétraméthyl-5-triméthylsilylcyclopentadiényle

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand triméthyl(2,3,4,5-tétraméthyl-cyclopenta-2,4-diène-1-yl)silane représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, on obtient une courbe de consommation décroissante partant d'une valeur assez élevée (maximum 45 kg/mol/h). Le polymère obtenu présente, d'après l'analyse CPG, une dispersité de 1,10. Le ligand étudié permet donc la préparation in situ d'un système catalytique différent de celui obtenu avec Cp*.

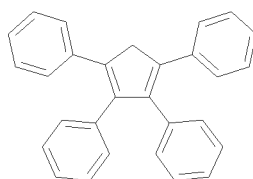


20

triméthyl(2,3,4,5-tétraméthyl-cyclopenta-2,4-diène-1-yl)silane

Exemple 13 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand 1,2,3,4-tétraphénylcyclopentadiényle

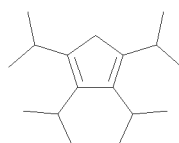
Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand 1,2,3,4-tétraphénylcyclopentadiène représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, on obtient une courbe de consommation très faible (maximum 4 kg/mol/h). Pour une quantité dix fois plus faible de magnésien, l'activité monte à 10 kg/mol/h. Le ligand étudié permet donc la préparation in situ d'un système catalytique différent de celui obtenu avec Cp*.



10 1,2,3,4-tétraphénylcyclopentadiène

Exemple 14 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand 1,2,3,4-tétraisopropylcyclopentadiényle

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand 1,2,3,4-tétraisopropylcyclopentadiène représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.



20 1,2,3,4-tétraisopropylcyclopentadiène

Exemple 15 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand cyclopentadiényle

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand cyclopenta-1,3-diène représenté ci-dessous, à la place du

pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.

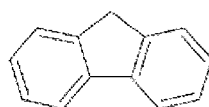


5

cyclopenta-1,3-diène

Exemple 16 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand fluorényle

10 Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant le précurseur de ligand fluorène représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.

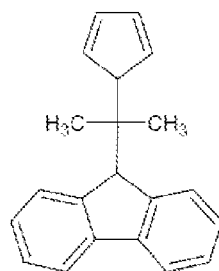


15

Fluorène

Exemple 17 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand ponté fluorényle et cyclopentadiényle

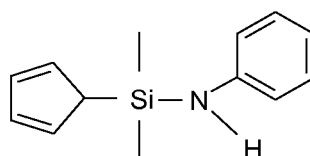
20 Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant 1 équivalent (20 μmol) de précurseur de ligand 2-fluorényle-2-cyclopentadiénylpropane représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.



2-fluorényle-2-cyclopentadiénylpropane

Exemple 18 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand ponté CpSiMe₂NPh

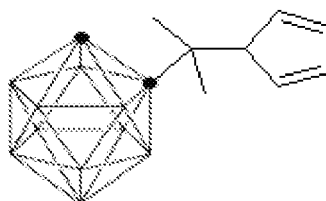
Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant 1 équivalent (20 μ mol) de précurseur de ligand (2,4-cyclopentadiényl-diméthyl-silanyl)-phénylamine représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.



(2,4-cyclopentadiényl-diméthyl-silanyl)-phénylamine

Exemple 19 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand ponté carboranyl et cyclopentadiényle

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant 1 équivalent (20 μ mol) de précurseur de ligand 2-(2,4-cyclopentadiényl)-2-carboranyl-propane représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.



2-(2,4-cyclopentadienyl)-2-carboranyl-propane

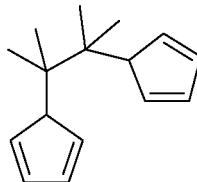
Exemple 20 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand ansaCp

5

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant 1 équivalent (20 μmol) de précurseur de ligand 2,3-diméthyl-2,3-di(2,4-cyclopentadiényl)-butane représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ

10

d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.



2,3-diméthyl-2,3-di(2,4-cyclopentadiényl)-butane

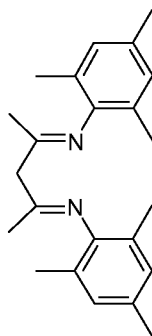
Exemple 21 : synthèse de PE par polymérisation de l'éthylène en utilisant le ligand NacNac(Mesityl)

15

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais en utilisant 1 équivalent (20 μmol) de précurseur de ligand N,N-di(2,4,6-triméthylphényl)-2,4-pentanediiimine représenté ci-dessous, à la place du pentaméthylcyclopentadiène, l'activité est en dessous du seuil de détection. Le ligand étudié ne permet donc pas la préparation in situ

20

d'un système catalytique pour la croissance de chaîne polyéthylène sur les magnésiens dans les conditions étudiées.



N,N-di-(2,4,6-triméthylphényl)-2,4-pentanediiimine

Exemple 22 : préparation de PE fonctionnalisé en alcool primaire PE-OH

- 5 Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, on réalise une polymérisation durant 30 minutes, la masse d'éthylène consommé étant de 550 mg. Le réacteur est alors purgé par bullage d'oxygène pur dans la solution pendant 5 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec la procédure habituelle. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C , en solution
- 10 dans le CDCl_3 . Le spectre est représenté sur la **figure 4**. On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction alcool primaire.

Exemple 23 : préparation de PE fonctionnalisé en acide carboxylique PE-COOH.

- 15 Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, on réalise une polymérisation durant 30 minutes, la masse d'éthylène consommé étant de 550 mg. Le réacteur est alors purgé par bullage de dioxyde de carbone (CO_2) pur dans la solution pendant 5 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec la procédure habituelle. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On
- 20 constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction acide carboxylique.

Exemple 24 : préparation de PE fonctionnalisé en alpha oléfine

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, mais effectué dans 20 mL

d'isododécane au lieu du toluène. On ferme l'arrivée d'éthylène au bout de 35 minutes de réaction, la masse d'éthylène lue sur le totaliseur du débitmètre massique étant de 550 mg. Le réacteur est alors chauffé rapidement à 180°C et maintenu à cette température pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel devient hétérogène avec la formation d'un précipité blanc. Il est ensuite traité avec la procédure habituelle (attention : l'hydrolyse est violente, avec dégagement d'hydrogène). Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction alcène terminale.

Exemple 25 : préparation de PE fonctionnalisé en thiol.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, on réalise une polymérisation durant 30 minutes, la masse d'éthylène consommé étant de 550 mg. Le réacteur est alors purgé par bullage d'argon dans la solution pendant 5 minutes. Une solution de 593 mg soit 2,0 mmol de disulfure de tétraéthylthiurame (disulfirame) dans 5 mL de toluène est injectée dans le réacteur et le mélange est maintenu sous agitation à 90°C pendant 1 h. Le milieu réactionnel est ensuite traité par précipitation dans 100 mL de méthanol, lavé au méthanol puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction N,N-diéthylcarbamate. Le polymère fonctionnalisé carbamate est dissout dans 20 mL de toluène à 90°C et on ajoute 759 mg soit 20 mmol de tétrahydruroaluminate de lithium (LiAlH_4) dans 10 mL de tétrahydrofurane (THF). Le mélange est maintenu à reflux pendant 1 h puis filtré à chaud pour séparer les précipités. Le filtrat est ensuite traité par précipitation dans 100 mL de méthanol, lavé au méthanol puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction thiol.

Exemple 26 : préparation de PE fonctionnalisé en dérivé iodé.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, on réalise une polymérisation durant

30 minutes, la masse d'éthylène consommé étant de 550 mg. Le réacteur est alors purgé par bullage d'argon dans la solution pendant son refroidissement à température ambiante. Une solution de 2,0 gramme soit 8,0 mmol de diiode (I_2) dans 5 mL de toluène est injectée dans le réacteur et le mélange est maintenu sous agitation à 20°C pendant 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite traité par précipitation dans 100 mL de méthanol, lavé au méthanol jusqu'à décoloration complète puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le $CDCl_3$. On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction iodo.

Exemple 27 : préparation de PE fonctionnalisé en azide

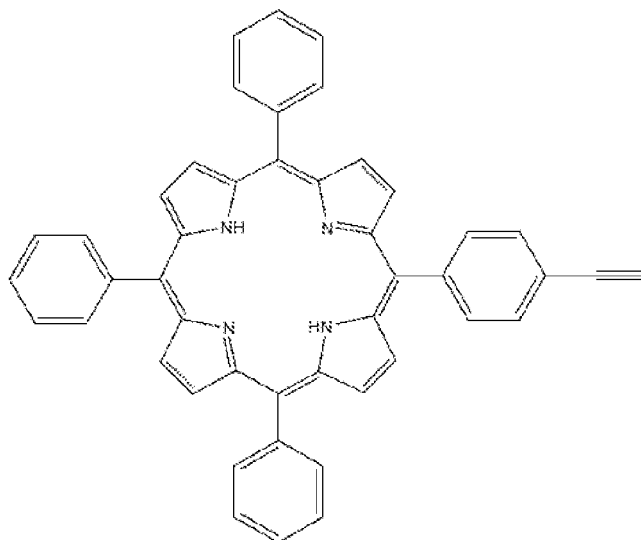
Le produit préparé selon l'exemple 26 est dissout dans 20 mL de toluène à reflux, puis on ajoute 156 mg soit 2,4 mmol d'azoture de sodium (NaN_3) dans 20 mL de diméthylformamide (DMF) et le mélange est maintenu à reflux sous agitation pendant 4 heures. Le milieu réactionnel est ensuite traité par précipitation dans 200 mL de méthanol, lavé au méthanol puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le $CDCl_3$. On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction azido.

Exemple 28 : préparation de PE fonctionnalisé en amine

Le produit préparé selon l'exemple 27 est dissout dans 20 mL de toluène à reflux, puis on ajoute 759 mg soit 20 mmol de tétrahydruoaluminate de lithium ($LiAlH_4$) dans 10 mL de tétrahydrofurane (THF). Le mélange est maintenu à reflux pendant 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite traité par précipitation dans 200 mL de méthanol, lavé au méthanol puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le $CDCl_3$. On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité comporte une fonction amino.

Exemple 29 : préparation de PE fonctionnalisé par une porphyrine.

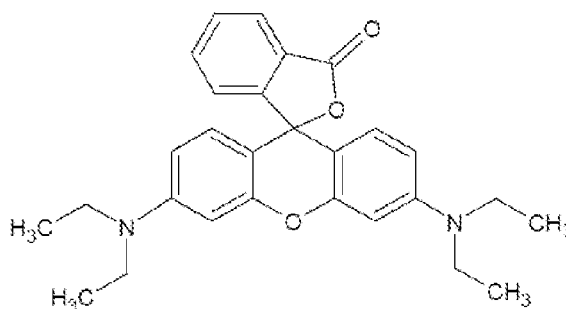
Dans 20 mL de toluène à 110°C, sont dissout 1,6 g soit 2,5 mmol d'éthynylporphyrine représentée par la formule suivante :



- 5 Cette solution est additionnée à un mélange de 2,87 g soit 20 mmol de bromure cuivreux (CuBr) et 3,47 g soit 20 mmol de 2,5,8-triméthyl-2,5,8-triazanonane (PMDETA ou pentaméthyl-diéthylène-triamine) dans 20 mL de toluène à 110°C. L'ensemble est alors versé sur une solution, dans 20 mL de toluène à reflux, de polyéthylène fonctionnalisé azido, préparé selon l'exemple 27. Après 30 minutes de
- 10 réaction, le milieu réactionnel est traité par précipitation dans 200 mL de méthanol, lavé au méthanol puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 et une analyse de spectrométrie de masse utilisant la technique de désorption et ionisation par laser assisté par une matrice (MALDI) et un détecteur à temps de vol (TOF). On constate que le
- 15 produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité est liée par un cycle triazole à une porphyrine avec un noyau de cuivre. Sa couleur est pourpre.

Exemple 30 : préparation de PE fonctionnalisé par une rhodamine fluorescente.

- Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, on réalise une polymérisation durant
- 20 30 minutes, la masse d'éthylène consommé étant de 550 mg. On additionne alors une solution de 885 mg soit 2,0 mmol de rhodamine B base (solvent red 49) de formule suivante :



dans 20 mL de toluène. Après 30 minutes de réaction, le milieu réactionnel est traité par précipitation dans un mélange de 100 mL de méthanol et 100 mL d'acide chlorhydrique concentré 32 mol/L, lavé au méthanol pur puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 et une analyse de spectrométrie de masse utilisant la technique de désorption et ionisation par laser assisté par une matrice (MALDI) et un détecteur par mesure du temps de vol (TOF). On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité est liée à un groupement de type rhodamine.

Exemple 31 : préparation de PE fonctionnalisé en macroamorceur de type méthacrylate.

Le polyéthylène fonctionnalisé azido, préparé selon l'exemple 27, est dissout dans 10 mL de diméthylformamide (DMF) à 130°C . On ajoute successivement 660 mg soit 6,0 mmol d'acrylate de propargyle, puis 120 mg soit 0,6 mmol d'ascorbate de sodium, puis 48 mg soit 0,3 mmol de sulfate de cuivre (CuSO_4). La solution passe de jaune à brun foncé et est maintenue à 130°C pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite traité par précipitation dans 200 mL de méthanol, lavé au méthanol puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité est liée par un cycle triazole à un groupe acrylate.

Exemple 32 : préparation de polyacrylate de n-butyle ayant des blocs de polyéthylène disposés latéralement par rapport à la chaîne principale.

Le polyéthylène fonctionnalisé en macroamorceur de type acrylate, préparé selon l'exemple 31, est dissout dans 20 mL de toluène à 85°C. On additionne successivement 3,2 g soit 25 mmol d'acrylate de n-butyle (nBuA), puis 41 mg soit 0,25 mmol de 2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN). Après 1 heure à 85°C, le milieu réactionnel est concentré par évaporation du solvant puis séché sous vide pendant 16 h pour donner un résidu transparent, pâteux et collant. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est un copolymère statistique d'acrylate de n-butyle et d'acrylate d'alkyle lié par un cycle triazole à une chaîne de polyéthylène. L'architecture de la structure moléculaire consiste en des chaînes principales de polyacrylates dont chaque fonction ester latérale porte soit un butyle, soit une chaîne secondaire en bloc de polyéthylène.

Exemple 33 : préparation de polyéthylène fonctionnalisé en macroamorceur de type RAFT.

L'agent de transfert par fragmentation et addition réversible (RAFT) acide 4-cyano-4-(thiobenzoylthio)pentanoïque, 560 mg soit 2,0 mmol, est tout d'abord fonctionnalisé par le N-hydroxysuccinimide (NHS), 276 mg soit 2,4 mmol, dans 10 mL de chloroforme à température ambiante, pendant 2 heures, en présence de 500 mg soit 2,4 mmol de dicyclohexylcarbodiimide (DCC). Après évaporation du solvant, la partie soluble dans l'acétone est extraite puis séchée sous vide. L'agent RAFT fonctionnalisé par NHS est ensuite additionné au polyéthylène fonctionnalisé amino, préparé selon l'exemple 28, dissout dans 20 mL de toluène à 90°C. Après 1 heure de réaction, la solution est traitée par précipitation dans 100 mL de méthanol, lavé au méthanol puis séché sous vide à température ambiante. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité est liée par une fonction amide à un agent RAFT.

Exemple 34 : préparation de copolymère à blocs polyéthylène-polyacrylate de n-butyle.

Le polyéthylène fonctionnalisé en macroamorceur de type RAFT, préparé selon l'exemple 33, est dissout dans 20 mL de toluène à 85°C. On additionne successivement
 5 3,2 g soit 25 mmol d'acrylate de n-butyle (nBuA), puis 41 mg soit 0,25 mmol de 2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN). Après 6 heures à 85°C, le milieu réactionnel est traité avec la procédure habituelle. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène dont une extrémité est liée par une fonction amide à une
 10 chaîne de polyacrylate de n-butyle.

Exemple 35 : préparation de copolymère à blocs polyéthylène-polyméthacrylate de méthyle.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 6, on réalise une polymérisation durant
 15 30 minutes, la masse d'éthylène consommé étant de 550 mg. On additionne alors 20 mL de THF et le réacteur est refroidi à -78°C. On ajoute 2 g de méthacrylate de méthyle à la suspension hétérogène et on laisse réagir 2 heures. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec la procédure habituelle. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué
 20 de chaînes de polyéthylène liées à des chaînes de polyméthacrylate de méthyle.

Exemple 36 : préparation de copolymère statistique éthylène-styrène.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on prépare une solution dans 1 mL de toluène, de 1,6 mg soit 4 μmol de LnX'''_3 , avec 0,8 mg soit 6 μmol de HCp^* . Les
 25 proportions de précurseur de ligands ont été prévues pour avoir coexistence de 2 μmol de métallocène et 2 μmol d'hémimétallocène. Par ailleurs, on prépare 110,5 mg soit 200 μmol de BEM sous forme de solution à 20 % massique dans l'heptane et 35 mg soit 200 μmol d'éther couronne 1,4,7,10-tétraoxacyclododécane (12-crown-4) dans 1 mL de toluène. Les solutions de magnésien puis de terre rare sont injectées dans cet ordre dans
 30 le réacteur de polymérisation contenant 20 mL de styrène à 90°C, sous une pression d'éthylène de 1,1 bar. Après 1 heure de réaction, le milieu réactionnel est traité avec la

procédure habituelle. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . Alors que le catalyseur métallocène est connu pour ne former que des chaînes de polyéthylène et que le catalyseur hémimétallocène est connu pour former préférentiellement des chaînes de polystyrène, le produit obtenu dans cet exemple comporte des chaînes associant statistiquement l'éthylène et le styrène. La proportion de styrène est inférieure à 5 %mol et les substituants phényles sur la chaîne de polyéthylène sont isolés les uns des autres.

Exemple 37 : préparation de copolymère statistique éthylène-butadiène.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on prépare une solution dans 1 mL de toluène, de 1,6 mg soit 4 μmol de LnX'''_3 , avec 0,6 mg soit 4 μmol de HCp^* ainsi que 0,5 mg soit 2 μmol de 2-fluorényle-2-cyclopentadiénylpropane (figure 14). Les deux précurseurs de ligands sont destinés à former deux catalyseurs en coexistence, respectivement un décaméthylmétallocène et un métallocène ponté. Par ailleurs, on prépare 110,5 mg soit 200 μmol de BEM sous forme de solution à 20 % massique dans l'heptane et 35 mg soit 200 μmol d'éther couronne 1,4,7,10-tétraoxacyclododécane (12-crown-4) dans 1 mL de toluène. Les solutions de magnésien puis de terre rare sont injectées dans cet ordre dans le réacteur de polymérisation contenant 20 mL de toluène à 90°C, sous une pression de 1,1 bar d'un mélange gazeux de 5% de buta-1,3-diène (BD) dans l'éthylène. Après 1 heure de réaction, le milieu réactionnel est traité avec la procédure habituelle. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . Alors que le catalyseur décaméthylmétallocène est connu pour ne former que des chaînes de polyéthylène et que le catalyseur métallocène ponté est connu pour former préférentiellement des chaînes de copolymère alterné éthylène-butadiène, le produit obtenu dans cet exemple comporte des chaînes associant statistiquement l'éthylène et le butadiène. La proportion de butadiène est inférieure à 5 % et les doubles liaisons de type trans sont éloignées de plus de 6 carbones les unes des autres sur les chaînes de polyéthylène.

Exemple 38 : préparation de copolymère à blocs polyéthylène-poly- ϵ -caprolactone.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on prépare une solution dans 20 mL

de toluène, de 0,6 mg soit 1 μmol de versatate de néodyme LnX_3 , avec 0,3 mg soit 2 μmol de HCp^* . Par ailleurs, on prépare 552 mg soit 1,0 mmol de BEM sous forme de solution à 20 % massique dans l'heptane et 176 mg soit 1 mmol d'éther couronne 1,4,7,10-tétraoxacyclododécane (12-crown-4) dans 20 mL de toluène. Les solutions de magnésien puis de terre rare sont injectées dans cet ordre dans un réacteur de polymérisation de 600 mL contenant 400 mL de toluène à 90°C, sous une pression d'éthylène de 5,0 bar. Après 1 heure de réaction, on injecte 100 g de ϵ -caprolactone (eCL) dans le réacteur. Le milieu réactionnel devient visqueux en 10 minutes. Il est alors traité avec la procédure habituelle. Un échantillon du polymère obtenu est soumis à une analyse RMN ^{13}C , en solution dans le CDCl_3 . On constate que le produit est constitué de chaînes de polyéthylène liées à des chaînes de poly- ϵ -caprolactone.

Exemple 39 : préparation de copolymère à blocs polyéthylène-*trans*-polyisoprène.

Avec un mode opératoire similaire à l'exemple 1, on emploie 1,6 mg soit 4 μmol de LnX'''_3 , avec 1,1 mg soit 8 μmol de HCp^* et 110,5 mg soit 200 μmol de BEM sous forme de solution à 20 % massique dans l'heptane. La réaction de polymérisation est conduite dans 20 mL de toluène à 90°C, avec une pression d'éthylène de 1,1 bar, sur une durée de 60 minutes. La consommation d'éthylène lue sur le totaliseur du débitmètre massique est de 1,01 g. Pendant ce temps, en boîte à gants, on prépare une solution de 162 mg, soit 400 μmol de LnX'''_3 dans 5 mL de toluène sous forte agitation pendant 10 minutes. On y ajoute ensuite 10 g, soit 147 mmol d'isoprène. Cette solution bleue est injectée dans le réacteur de polymérisation à la 60^{ième} minute de consommation de l'éthylène. Le milieu réactionnel devient immédiatement vert brillant et la pression monte à 1,8 bar. Puis la pression baisse progressivement alors que la viscosité de la solution augmente au cours des 10 minutes suivantes. Le milieu est ensuite traité avec la procédure habituelle. On obtient 5,09 g de copolymère à blocs polyéthylène-*trans*-polyisoprène. L'analyse RMN ^{13}C dans le $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ à la température de 304 K indique que les chaînes ont en moyenne 90 motifs éthylène et 150 motifs isoprène, la sélectivité des insertions de l'isoprène est de 82 % de type *trans*, 10 % de type *cis* et 8 % de type 3,4.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation par polymérisation de l'éthylène d'au moins un dialkylmagnésien de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$ dans laquelle R et R',
 5 identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et dans laquelle n et m entiers, identiques ou différents, représentent des nombres moyens d'enchaînement $-CH_2-CH_2-$ supérieurs à 1, notamment compris de 20 à 200, ledit procédé comprenant une seule étape de mélange des composants suivants :

10

- au moins un ligand ou un précurseur de ligand,
- au moins un sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente l'élément terre rare sous forme cationique choisi parmi le scandium, l'yttrium ou les lanthanides et X l'anion qui lui est associé,
- 15 – au moins un dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$ dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- et de l'éthylène,

20

dans un milieu permettant le contact entre les composants du mélange ci-dessus, ledit contact permettant la formation d'un catalyseur entre M, le magnésium et le ligand ou le précurseur du ligand, ledit milieu étant compatible avec la polymérisation de l'éthylène, laquelle conduit à un
 25 produit ou un mélange de produits de polymérisation de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$ dans laquelle R, R', n et m ont les significations indiquées ci-dessus.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les composants du mélange sont les suivants :

30

- au moins un ligand ou un précurseur de ligand,
- au moins un sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente l'élément terre rare sous forme cationique choisi parmi le scandium, l'yttrium ou les lanthanides et X l'anion qui lui est associé,

- au moins un dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$ dans laquelle R et R' , identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- 5
- au moins une base de Lewis choisie parmi les éthers linéaires ou cycliques, les éthers couronnes, et notamment le diéthyléther ou le tétrahydrofurane, à condition que la quantité de ladite base n'excède pas 10 équivalents par rapport à la quantité de magnésien,
 - et de l'éthylène.
- 10
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel le milieu permettant le contact entre les composants du mélange, contient un solvant ou un mélange de solvants dans lequel les composants du mélange sont solubles ou partiellement solubles, ledit milieu et le solvant ou mélange de solvants constituant le milieu réactionnel.
- 15
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le milieu réactionnel formé
- d'au moins un ligand ou précurseur de ligand,
 - d'au moins un sel de terre rare de formule MX_3 dans laquelle M représente l'élément terre rare sous forme cationique choisi parmi le scandium, l'yttrium ou un lanthanide et X l'anion qui lui est associé, X étant différent de Cl^- , Br^- , I^- ,
- 20
- d'au moins un dialkylmagnésien de formule $R-Mg-R'$ dans laquelle R et R' , identiques ou différents, représentent des groupes aryles, benzyles, allyles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant
- 25
- de 1 à 20 atomes de carbone,
 - éventuellement d'au moins une base de Lewis choisie parmi les éthers linéaires ou cycliques ou les éthers couronnes, et notamment le diéthyléther ou le tétrahydrofurane, à condition que la quantité de ladite base n'excède pas 10 équivalents par rapport à la quantité de magnésien,
- 30
- de l'éthylène,
 - du solvant ou d'un mélange de solvants,
 - du catalyseur,
 - des produits de polymérisation,

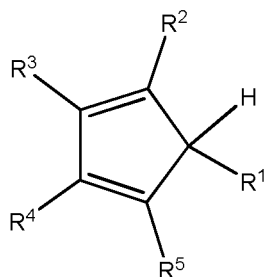
est homogène.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel lorsqu'une base de Lewis est présente, elle provient du ligand et/ou du sel de terre rare, et/ou du solvant ou du mélange de solvants.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le solvant ou les constituants du mélange de solvants sont choisis parmi

- 10 – les alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques comportant de 5 à 20 atomes de carbone,
- les composés aromatiques comportant de 5 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupements alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques comportant de 1 à 20 atomes de carbone, ces groupements alkyles pouvant éventuellement être
- 15 reliés à une autre position du même noyau aromatique pour former un cycle latéral,
- les composés halogénés, en particulier le chlorobenzène, le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorométhane,
- les composés donneurs d'un doublet d'électrons libre, en particulier les éthers linéaires ou cycliques ou les éthers couronnes, et notamment le diéthyléther ou le
- 20 tétrahydrofurane, à condition que la quantité de ces composés n'excède pas 10 équivalents par rapport à la quantité de magnésien.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le précurseur de ligand a pour formule $R^a\text{CpH}$ dans laquelle $R^a\text{CpH}$ représente un dérivé de cyclopentadiène éventuellement substitué de formule



dans laquelle les substituants R^1 à R^5 sont identiques ou différents et indépendamment

choisis parmi

- l'hydrogène
 - les groupes phényles ou ayles comportant de 5 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes silyles substitués par des groupements alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes ayles, silyles ou alkyles, tels que définis précédemment, en outre reliés comme un pont à un autre $^{\text{Ra}}\text{CpH}$, identique ou différent du premier, ou reliés à une autre position du $^{\text{Ra}}\text{CpH}$ initial, formant ainsi un ou plusieurs cycles latéraux, en particulier l'indène et le fluorène,
 - les groupes ayles, silyles ou alkyles, éventuellement pontant ou cyclisant tels que définis précédemment, en outre substitués par un ou plusieurs groupements, identiques ou différents, choisis parmi les fonctions suivantes : halogène, alcool, alkoxy, phénol, phénoxy, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxide, acide carboxylique, acide sulfonique, amine, imine, imide, amide, phosphine, phosphite, carbène en particulier 1,3-bis(alkyl)imidazo1-2-ylidène.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur obtenu *in situ* entre le sel de terre rare MX_3 , le dialkylmagnésien de formule R-Mg-R' et le précurseur de ligand $^{\text{Ra}}\text{CpH}$, est utilisé sans être isolé du milieu réactionnel, ledit catalyseur étant un métallocène ou un hémimétallocène du métal M associé au magnésium par les groupements R et R' dont les significations sont indiquées dans la revendication 1.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le sel de terre rare a pour formule MX_3 dans laquelle X est un anion monochargé associé au cation de l'élément M, X étant choisi parmi les carboxylates, les alcoolates, les hydrures, en particulier le borohydrure, les phénates, les amidures, les dicétonates, les halogènes, les (organo)phosphates, les phosphonates, les phosphinates, les nitrates, les sulfates, les sulfonates, en particulier choisi parmi les versatates, le borohydrure, ou le tertibutylate.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport de la quantité de magnésium par rapport à la quantité de terre rare Mg/M varie de 1 à 100000 et est en

particulier choisi de 10 à 250, et notamment est égal à 50.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la température du milieu réactionnel varie de -78°C à 200°C , et est en particulier de 20°C à 110°C , et notamment est égale à 90°C .

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le milieu réactionnel est saturé en éthylène sur la durée de la réaction par alimentation en éthylène, la pression en éthylène variant de 0,1 bar à 1000 bars, en particulier variant de 1 à 50 bars, et est notamment égale à 1,1 bar.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, 5 à 12, dans lequel le milieu réactionnel est hétérogène du fait de l'immobilisation de l'un au moins des composants du mélange, ligand ou précurseur de ligand, sel de terre rare, dialkylmagnésien, sur un support solide, ledit support choisi étant un support à base de silice, d'alumine, d'oxyde métallique, en particulier Nd_2O_3 ou CeO_2 , de sel métallique, en particulier MgCl_2 , de polymère synthétique, en particulier le polystyrène sulfonate, ou de polymère naturel, en particulier un polysaccharide, d'argile, de zéolithe, de MOF (Metal Organic Frameworks), de céramique, de nanotube de carbone, de graphène.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, 5 à 13, dans lequel le milieu réactionnel est hétérogène du fait de l'immobilisation du ligand ou du précurseur de ligand, sur un support solide, ledit support choisi étant un support à base de silice, d'alumine, d'oxyde métallique, en particulier Nd_2O_3 ou CeO_2 , de sel métallique, en particulier MgCl_2 , de polymère synthétique, en particulier le polystyrène sulfonate, ou de polymère naturel, en particulier un polysaccharide, d'argile, de zéolithe, de MOF (Metal Organic Frameworks), de céramique, de nanotube de carbone, de graphène.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, comportant une étape supplémentaire d'addition d'au moins un monomère polaire sur les produits de polymérisation de formule $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{Mg}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{R}'$, R et R' ayant les significations définies dans la revendication 1, pour obtenir un copolymère.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, comportant une étape supplémentaire d'addition d'une oléfine, en particulier choisie parmi

▫ les diènes conjugués, notamment le butadiène, l'isoprène, le myrcène ou l'ocimène,

5 ▫ les alpha-oméga-diènes, notamment le 1,5-hexadiène,

▫ les composés vinyliques aromatiques, notamment le styrène, le paraméthylstyrène, l'alphaméthylstyrène,

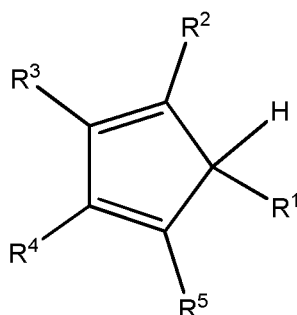
▫ les alpha-oléfines, notamment le propène, le butène, l'hexène, et l'octène,

10 ladite étape supplémentaire étant réalisée sur les produits de polymérisation de formule $R-(CH_2-CH_2)_n-Mg-(CH_2-CH_2)_m-R'$, R et R' ayant les significations définies dans la revendication 1, pour obtenir un copolymère.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel le monomère polaire est
15 choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle, le (méth)acrylonitrile, les vinylpyridines, les lactones, les lactides, les lactames, les carbonates cycliques, les silsesquioxanes, les isocyanates, les époxydes, en particulier le méthacrylate de méthyle, l'épsilon-caprolactone, le L-lactide, le carbonate d'éthylène.

20 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel le mélange de composants comprend :

▫ un premier ligand ou précurseur de ligand de formule ^{Ra}CpH , dans laquelle ^{Ra}CpH représente un dérivé de cyclopentadiène éventuellement substitué, de formule



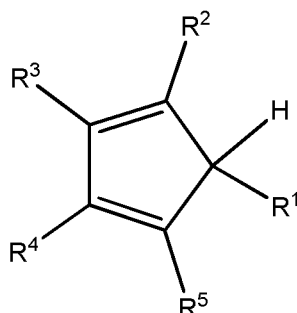
25 dans laquelle les substituants R^1 à R^5 sont identiques ou différents et indépendamment choisis parmi

- l'hydrogène
- les groupes phényles ou aryles comportant de 5 à 20 atomes de carbone,

- les groupes silyles substitués par des groupements alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - 5 – les groupes aryles, silyles ou alkyles, tels que définis précédemment, en outre reliés comme un pont à un autre ^{Ra}CpH , identique ou différent du premier, ou reliés à une autre position du ^{Ra}CpH initial, formant ainsi un ou plusieurs cycles latéraux, en particulier l'indène et le fluorène,
 - 10 – les groupes aryles, silyles ou alkyles, éventuellement pontant ou cyclisant tels que définis précédemment, en outre substitués par un ou plusieurs groupements, identiques ou différents, choisis parmi les fonctions suivantes : halogène, alcool, alkoxy, phénol, phénoxy, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxide, acide carboxylique, acide sulfonique, amine, imine, imide, amide, phosphine, phosphite, carbène en particulier 1,3-
 - 15 bis(alkyl)imidazol-2-ylidène,
- un second ligand ou précurseur de ligand de formule ^{Rb}CpH dont la signification est la même que celle indiquée ci-dessus pour ^{Ra}CpH , à la condition que ^{Ra}CpH et ^{Rb}CpH soient différents,
- 20 ▪ au moins un sel de terre rare de formule MX_3 , dans laquelle M représente un élément terre rare choisi parmi le scandium $_{21}Sc$, l'yttrium $_{39}Y$, ou un lanthanide choisi parmi le lanthane $_{57}La$, le cérium $_{58}Ce$, le praséodyme $_{59}Pr$, le néodyme $_{60}Nd$, le prométhium $_{61}Pm$, le samarium $_{62}Sm$, l'euporium $_{63}Eu$, le gadolinium $_{64}Gd$, le terbium $_{65}Tb$, le dysprosium
- 25 $_{66}Dy$, l'holmium $_{67}Ho$, l'erbium $_{68}Er$, le thulium $_{69}Tm$, l'ytterbium $_{70}Yb$, le lutétium $_{71}Lu$, et dans laquelle X est un anion monochargé associé au cation de l'élément M, X étant choisi parmi les carboxylates, les alcoolates, les hydrures, les phénates, les amidures, les dicétonates, les halogénures, les (organo)phosphates, les phosphonates, les phosphinates, les nitrates, les sulfates, les sulfonates, en particulier choisi parmi l'ion versatate,
- 30 borohydrure, ou tertibutylate.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, dans lequel le mélange de composants comprend

- un premier ligand ou précurseur de ligand de formule ^{Ra}CpH , dans laquelle ^{Ra}CpH représente un dérivé de cyclopentadiène éventuellement substitué, de formule



dans laquelle les substituants R^1 à R^5 sont identiques ou différents et indépendamment choisis parmi

- l'hydrogène
 - les groupes phényles ou aryles comportant de 5 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes silyles substitués par des groupements alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - les groupes aryles, silyles ou alkyles, tels que définis précédemment, en outre reliés comme un pont à un autre ^{Ra}CpH , identique ou différent du premier, ou reliés à une autre position du ^{Ra}CpH initial, formant ainsi un ou plusieurs cycles latéraux, en particulier l'indène et le fluorène,
 - les groupes aryles, silyles ou alkyles, éventuellement pontant ou cyclisant tels que définis précédemment, en outre substitués par un ou plusieurs groupements, identiques ou différents, choisis parmi les fonctions suivantes : halogène, alcool, alkoxy, phénol, phénoxy, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxide, acide carboxylique, acide sulfonique, amine, imine, imide, amide, phosphine, phosphite, carbène en particulier 1,3-bis(alkyl)imidazol-2-ylidène,
- un second ligand ou précurseur de ligand de formule ^{Rb}CpH dont la signification est la même que celle indiquée ci-dessus pour ^{Ra}CpH , à la condition que ^{Ra}CpH et ^{Rb}CpH soient différents,
 - au moins un sel de terre rare de formule MX_3 , dans laquelle M représente un élément

terre rare choisi parmi le scandium $_{21}\text{Sc}$, l'yttrium $_{39}\text{Y}$, ou un lanthanide choisi parmi le lanthane $_{57}\text{La}$, le cérium $_{58}\text{Ce}$, le praséodyme $_{59}\text{Pr}$, le néodyme $_{60}\text{Nd}$, le prométhium $_{61}\text{Pm}$, le samarium $_{62}\text{Sm}$, l'euporium $_{63}\text{Eu}$, le gadolinium $_{64}\text{Gd}$, le terbium $_{65}\text{Tb}$, le dysprosium $_{66}\text{Dy}$, l'holmium $_{67}\text{Ho}$, l'erbium $_{68}\text{Er}$, le thulium $_{69}\text{Tm}$, l'ytterbium $_{70}\text{Yb}$, le lutétium $_{71}\text{Lu}$,

5 et dans laquelle X est un anion monochargé associé au cation de l'élément M, X étant choisi parmi les carboxylates, les alcoolates, les hydrures, les phénates, les amidures, les dicétonates, les halogénures, les (organo)phosphates, les phosphonates, les phosphinates, les nitrates, les sulfates, les sulfonates, en particulier choisi parmi l'ion versatate, borohydrure, ou tertiobutylate,

10

▪ au moins un dialkylmagnésien de formule R-Mg-R' dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent des groupes ayles ou alkyles linéaires ou ramifiés, substitués ou non, cycliques ou non, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

15 ▪ de l'éthylène,

▪ une seconde oléfine, en particulier choisie parmi

▫ les diènes conjugués, notamment le butadiène, l'isoprène, le myrcène ou l'ocimène,

20

▫ les alpha-oméga-diènes, notamment le 1,5-hexadiène,

▫ les composés vinyliques aromatiques, notamment le styrène, le paraméthylstyrène, l'alphaméthylstyrène,

▫ les alpha-oléfines, notamment le propène, le butène, l'hexène, et l'octène,

25 et permet d'obtenir, par le procédé du Chain Shuttling Catalysis, des dialkylmagnésiens à longues chaînes dont les chaînes sont des copolymères de l'éthylène et d'un autre monomère choisi parmi les oléfines désignées ci-dessus.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, comportant une ou plusieurs étapes
30 supplémentaires permettant de préparer des polyéthylènes possédant une fonction terminale,

en particulier choisie parmi

▫ les alcools primaires linéaires gras PE-OH obtenus par oxydation, en particulier par l'oxygène, des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

5 ▫ les α -oléfines PE-CH=CH₂ par décomposition thermique des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

▫ les acides PE-COOH, par réaction entre le CO₂ et des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

10

▫ les thiols PE-SH par une synthèse comportant trois étapes,

– une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,

15

– une deuxième étape comprenant la fabrication de composés dithiocarbamates par réaction entre le disulfirame (disulfure de tétraéthylthiurame) et les produits de polymérisation obtenus ci-dessus,

– une troisième étape comprenant la réduction des dithiocarbamates obtenus à l'étape précédente,

20

▫ les composés iodés PE-I par réaction entre le diiode I₂ et des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

▫ les azides PE-N₃ par une synthèse comportant trois étapes,

25

– une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,

– une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I₂ et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,

30

– une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,

▫ les amines PE-NH₂ par une synthèse comportant quatre étapes,

- une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,
- 5 – une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I₂ et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,
- une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,
- 10 – une quatrième étape comprenant la réduction des azides obtenus dans la troisième étape,

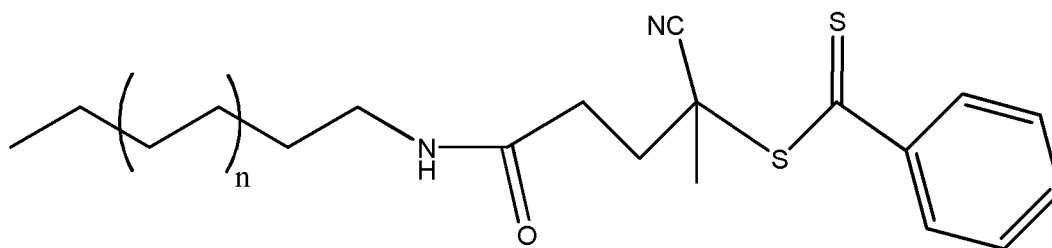
▫ les fonctions colorantes, en particulier les porphyrines PE-Dye par une synthèse comportant quatre étapes,

- 15 – une première étape comprenant la préparation des produits de polymérisation selon la revendication 1,
- une deuxième étape comprenant la fabrication d'un composé iodé par réaction entre le diiode I₂ et les produits issus de la polymérisation obtenus ci-dessus,
- 20 – une troisième étape comprenant la réaction de l'azoture de sodium sur les composés iodés formés dans la deuxième étape,
- une quatrième étape comprenant la réaction des azotures formés dans la troisième étape avec une porphyrine fonctionnalisée par une fonction alcyne en présence de bromure de cuivre (I),
- 25

▫ les étiquettes fluorescentes, en particulier du type rhodamine, PE-Tag par réaction entre la rhodamine B base et des produits de polymérisation définis dans la revendication 1,

30

▫ les agents de transfert par addition et fragmentation réversible PE-RAFT, en particulier les composés de formule générale suivante

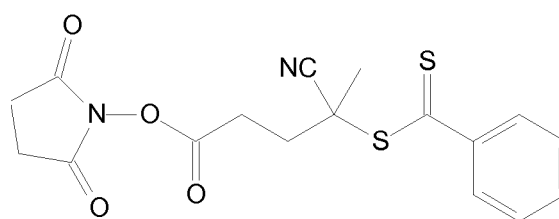


dans laquelle

n représente le nombre moyen d'enchaînement $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ supérieurs à 1, notamment compris de 20 à 200,

5

par réaction entre des produits de polymérisation fonctionnalisés amino PE-NH_2 définis ci-dessus et le produit dithiocarbonylé de formule générale suivante :

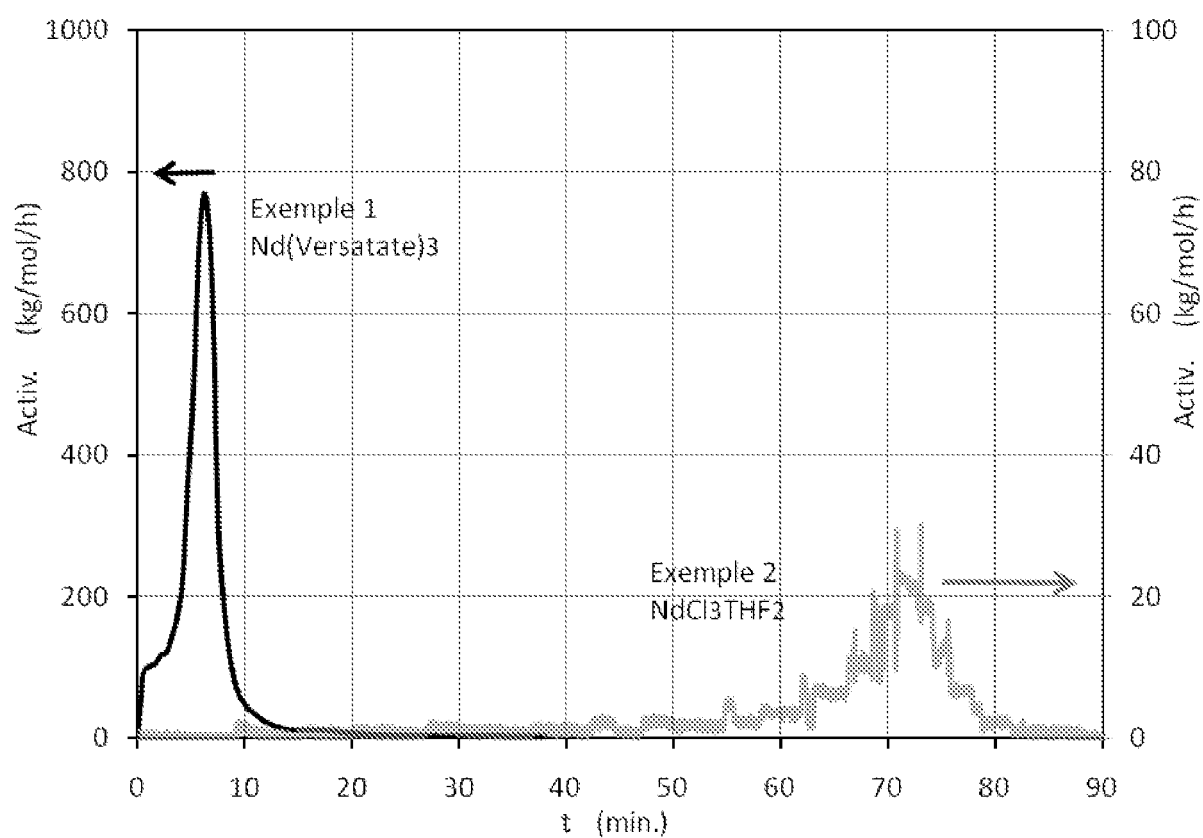


10

1/4

FIGURE 1

5



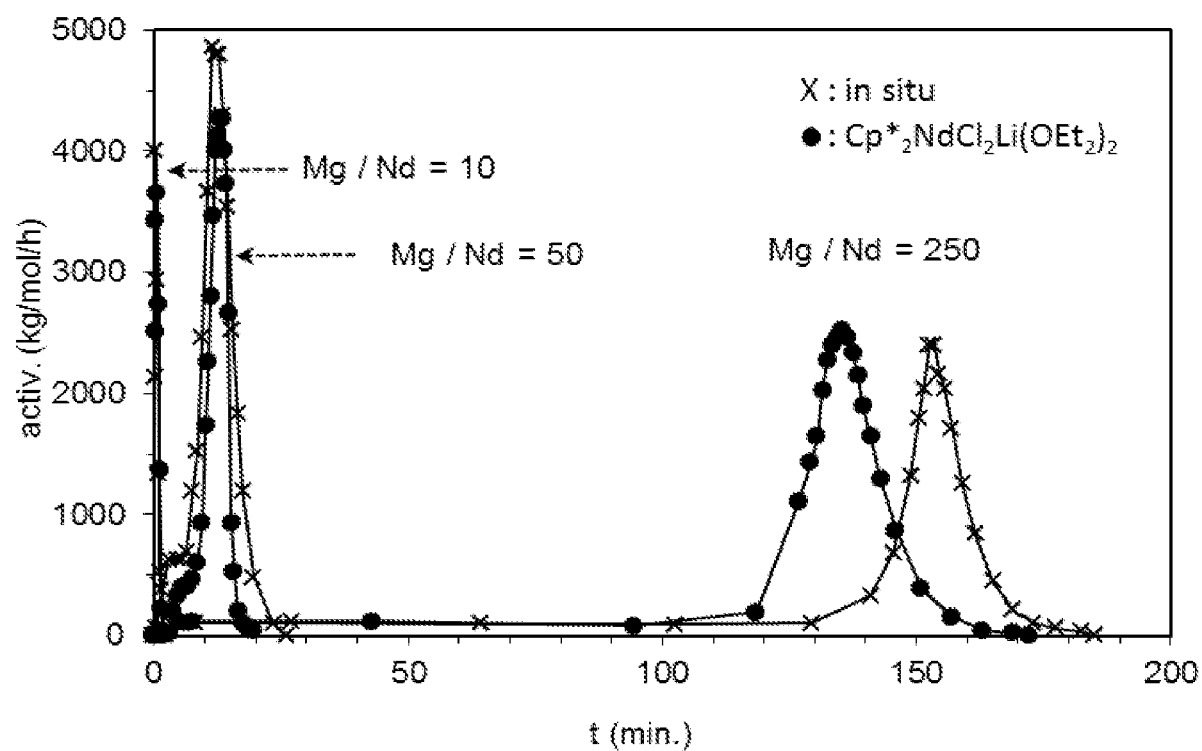
10 Activités des systèmes catalytiques des exemples 1 et 2, exprimées en masse d'éthylène polymérisé par mole de néodyme et par heure

15

2/4

FIGURE 2

5



Activités des systèmes catalytiques de l'exemple 5, exprimées en masse d'éthylène polymérisé par mole de néodyme et par heure.

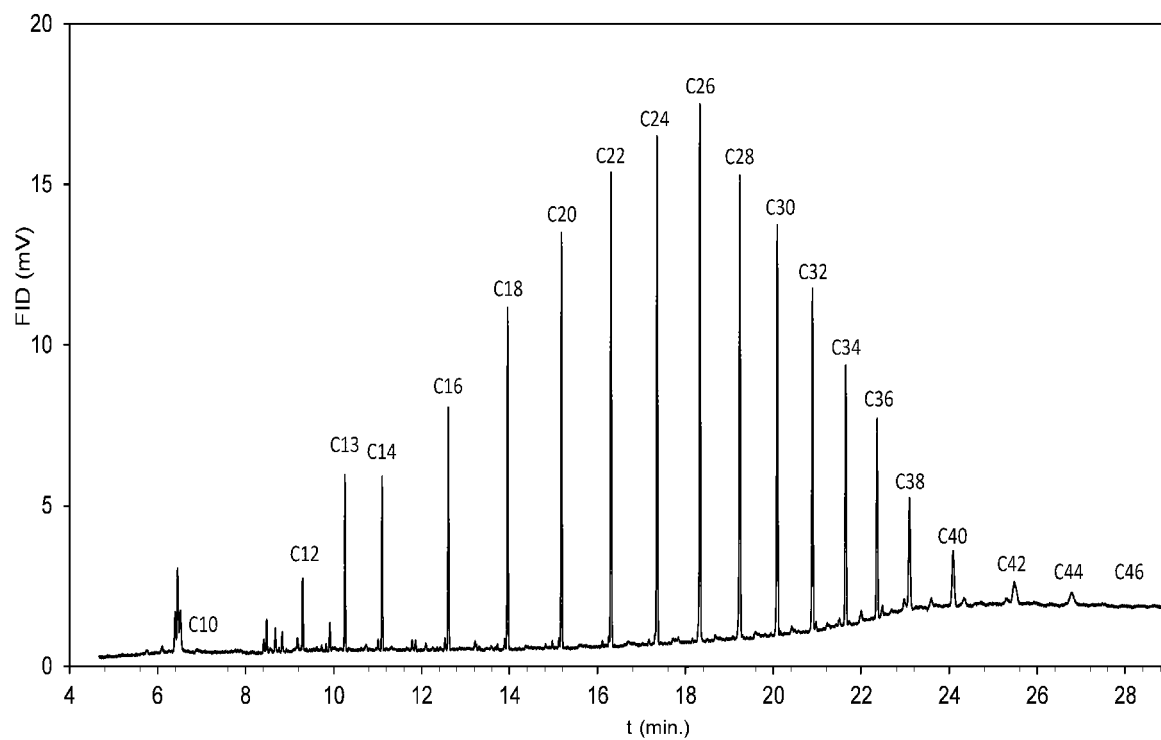
10

15

3/4

FIGURE 3

5



Analyse par chromatographie en phase gazeuse du polymère obtenu à l'exemple 6.

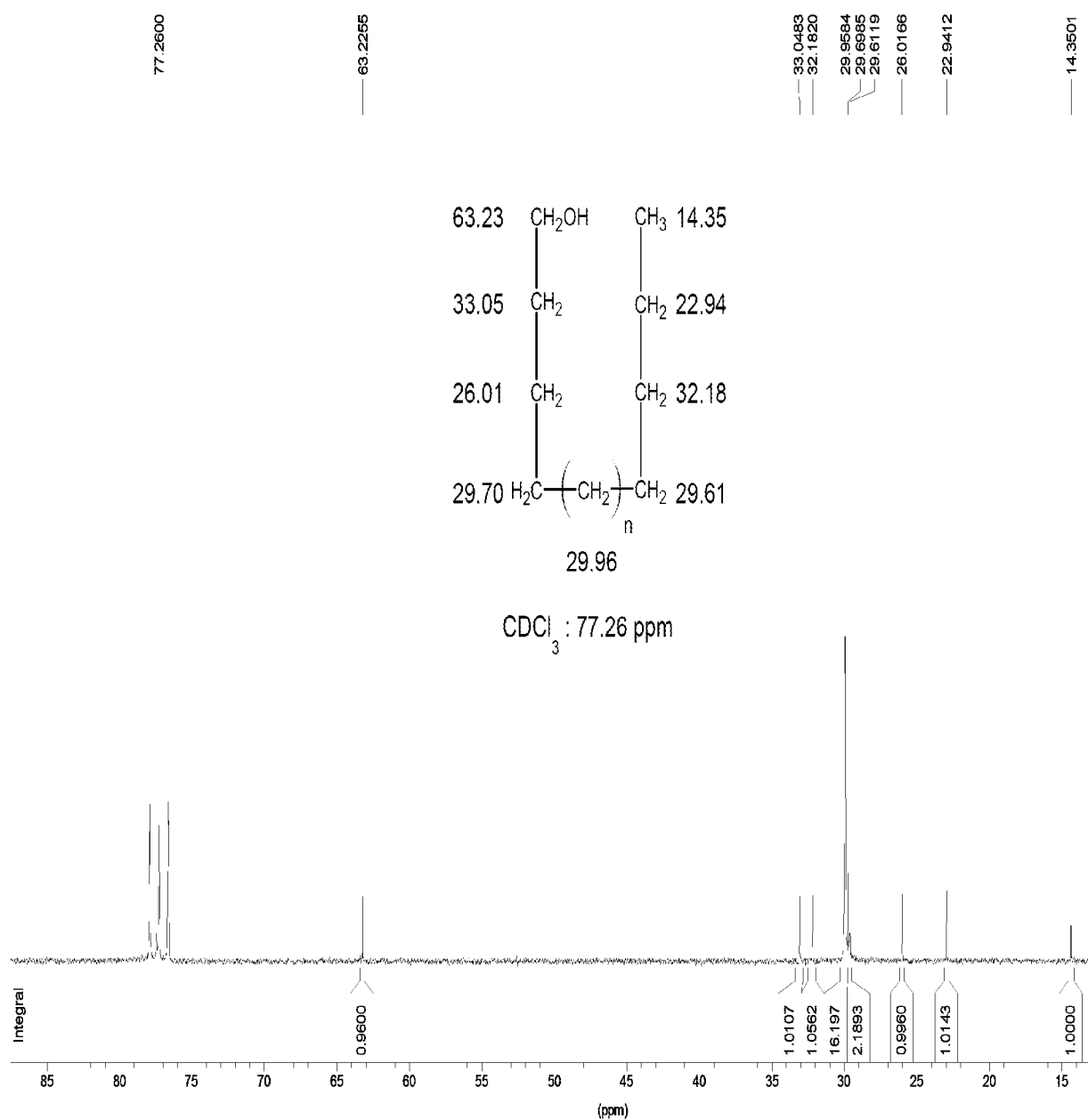
10

15

4/4

FIGURE 4

5



Spectre de RMN ¹³C dans le CDCl₃ du polyéthylène fonctionnalisé en alcool primaire PE-OH, obtenu à l'exemple 22.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 754160
FR 1156723

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	EP 0 736 536 A1 (ENICHEM SPA [IT]; UNIV LILLE SCIENCES TECH [FR]) 9 octobre 1996 (1996-10-09) * le document en entier *	1-20	C08F130/04 C07F3/02 C08F4/54 C08F10/02 C09B69/10 C08F297/08
Y,D	MARC VISSEAU: EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 2010, pages 2867-2876, XP002669302, * Isoprene Polymerization Catalysis; page 2872, ligne 2873 *	1-20	
Y	ZINCK P ET AL: "Half-lanthanidocenes catalysts via the 'borohydride/alkyl' route: A simple approach of ligand screening for the controlled polymerization of styrene", COMPTES RENDUS - CHIMIE, ELSEVIER, PARIS, FR, vol. 11, no. 6-7, 1 juin 2008 (2008-06-01) , pages 595-602, XP022696883, ISSN: 1631-0748, DOI: 10.1016/J.CRCI.2007.12.006 [extrait le 2008-03-04] * page 597, alinéa 2 * * Schéma 3; page 597 * * page 597, alinéa 3.2 * * alinéas [0004], [0005], [6.2.2] *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08F C07C C07F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 février 2012		Fischer, Brigitte	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1156723 FA 754160

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-02-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0736536	A1	09-10-1996	AT 202359 T 15-07-2001
			DE 69613421 D1 26-07-2001
			DE 69613421 T2 18-04-2002
			DK 736536 T3 15-10-2001
			EP 0736536 A1 09-10-1996
			ES 2161337 T3 01-12-2001
			FR 2732682 A1 11-10-1996
			GR 3036685 T3 31-12-2001
			JP 8319292 A 03-12-1996
			PT 736536 E 28-12-2001
			US 5779942 A 14-07-1998
			US 6063882 A 16-05-2000
