

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.04.20.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.11.21 Bulletin 21/44.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement
public — FR.*

⑦② Inventeur(s) : BREUIL Pierre-Alain et OLIVIER-
BOURBIGOU Hélène.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public.

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ NOUVELLE COMPOSITION CATALYTIQUE A BASE DE NICKEL, D'UN COMPLEXE CATIONIQUE D'YTTRIUM
ET SON UTILISATION POUR L'OLIGOMERISATION DES OLEFINES.

⑤⑦ La présente invention concerne une nouvelle composition catalytique comprenant un complexe cationique d'yttrium
et un cocatalyseur à base de nickel, et son utilisation dans
des réactions de transformation chimique et en particulier
dans un procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique.



Description

Titre de l'invention : NOUVELLE COMPOSITION CATALYTIQUE A BASE DE NICKEL, D'UN COMPLEXE CATIONIQUE D'YTTRIUM ET SON UTILISATION POUR L'OLIGOMERISATION DES OLEFINES

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne une nouvelle composition catalytique comprenant un complexe cationique d'yttrium et un cocatalyseur à base de nickel, et son utilisation dans des réactions de transformation chimique et en particulier dans un procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique.

ART ANTERIEUR

[0002] Les complexes de terres rares, en particulier les complexes d'yttrium comprenant un ou plusieurs ligands de la famille des salicylaldimines sont connus depuis le début des années 2000 (Organometallics, Vol. 21 , N°20, 2002).

[0003] Les complexes de métaux de transition comprenant un ou plusieurs ligands de la famille des salicylaldimines se sont avérés être utiles dans les réactions de polymérisation des alcènes et diènes conjugués. Ainsi, US 7,300, 903 divulgue des systèmes catalytiques comprenant des complexes organométalliques, dans lesquels les métaux de transition sont choisis dans le groupe 3 à 11 du tableau périodique, comprenant un ou plusieurs ligands de la famille des salicylaldimines. Ces systèmes peuvent être utilisés dans la polymérisation des alcènes. Des complexes d'yttrium ne sont pas spécifiquement décrits. FR 2 944 800 divulgue quant à lui un système catalytique pouvant être employé dans les polymérisations stéréospécifiques des diènes conjugués. Le système catalytique décrit peut comprendre un complexe de terre rare tel que le tri[N,N-bis-(triméthylsilyl)amidure] d'yttrium, un agent d'alkylation tel que le triisobutyl aluminium et un composé à base d'un noyau aromatique tel que le N-(2,6-diisopropyl)phényl-3,5-di-tert-butylsalicylaldimine.

[0004] La dimérisation de l'éthylène en butènes par un catalyseur homogène à base de nickel est étudiée depuis 1950. Toutefois, il existe donc toujours un besoin de développer de nouvelles compositions catalytiques d'oligomérisation pour l'obtention d'oléfines telles que du butène.

[0005] Il existe en particulier un besoin de développer de nouvelles compositions catalytiques plus performantes en termes de rendement et de sélectivité pour la dimérisation de l'éthylène en but-1-ène.

[0006] De manière surprenante, la demanderesse a mis en évidence que des compositions

catalytique comprenant un complexe cationique d'yttrium, un cocatalyseur à base de nickel et un composé à base d'aluminium présentent des propriétés catalytiques intéressantes. En particulier, les compositions selon la présente invention présentent une activité en oligomérisation, en particulier en dimérisation et permet l'obtention d'alcène en particulier de butènes.

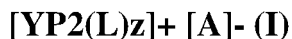
OBJET DE L'INVENTION

[0007] La demanderesse a mis au point une nouvelle composition catalytique comprenant, et de préférence constituée de :

[0008] - au moins un composé à base d'aluminium de formule générale $AlR^1R^2R^3$ dans lequel les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, des groupements alkyles en C_1-C_{20} , alkoxy en C_1-C_{20} et aryloxy en C_5-C_{30} ,

[0009] - au moins un cocatalyseur à base de nickel,

[0010] - et au moins un complexe cationique d'yttrium répondant à la formule (I)

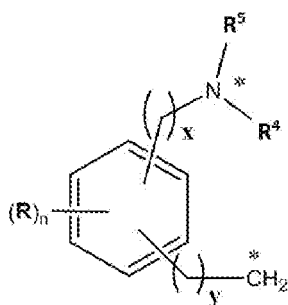


[0011] dans laquelle :

[0012] - Y est un atome d'yttrium

- P est un ligand représenté par la formule (a) :

[0013] (a)



[0014] dans laquelle :

- n est un nombre entier allant de 0 à 4 inclus ;

[0015] - chaque R représente indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} , substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C_3-C_{20} , substitué ou non, un groupement aromatique en C_6-C_{20} , substitué ou non, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} substitué par un groupement cycloaliphatique en C_5-C_{20} substitué ou non, ou par un groupement aromatique en C_6-C_{20} substitué ou non ;

[0016] - x est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus ;

- y est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus;

[0017] - R^4 et R^5 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} , substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C_3-C_{20} , substitué ou non, ou un groupement aromatique en C_6-C_{20} , substitué ou non,

[0018] - * désigne les atomes du ligand **P** établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison dative ;

- **L représente une base de Lewis ;**

- **z est un nombre allant de 0 à 4 inclus et**

- **[A]⁻ est un anion non-coordinant.**

[0019] Avantageusement, la composition selon la présente invention permet la dimérisation de l'éthylène en butènes et en particulier but-1-ène.

[0020] Un avantage de la composition catalytique selon la présente invention est de limiter les problèmes liés à la formation de produits secondaires, en particulier la formation de produits polymériques tels que le polyéthylène (PE).

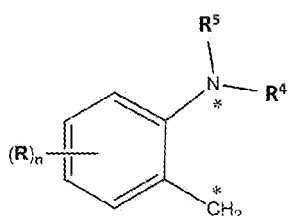
[0021] De préférence, dans la composition catalytique, au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi parmi des groupements alkyle et alkyloxy.

[0022] De préférence, dans la composition catalytique, le rapport molaire du composé à base d'aluminium sur le complexe cationique d'yttrium, noté Al/Y, est compris entre 0,5 et 1000,0.

[0023] De préférence, dans la composition catalytique, le rapport molaire du complexe cationique d'yttrium sur le cocatalyseur à base de nickel, noté Y/Ni, est compris entre 0,5 et 100,0.

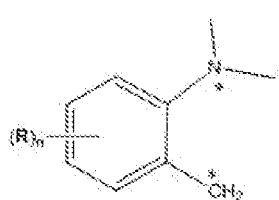
[0024] De préférence, dans la composition catalytique, le ligand **P** est un ligand représenté par la formule (a-1) :

[0025] (a-1)



[0026] De préférence, dans la composition catalytique, le ligand **P** est un ligand représenté par la formule (a-2) :

[0027] (a-2)



[0028] De préférence, dans la composition catalytique, **L** représente une base de Lewis, de préférence choisie parmi les éthers, amines, phosphates et thioéthers.

[0029] De préférence, dans la composition catalytique, l'anion non-coordinant $[A]^-$ répond à la formule $B(Ri)_4^-$

[0030] dans laquelle

[0031] - B est l'atome de bore et

- [0032] - chaque **Ri** représente indépendamment l'un de l'autre un groupement aliphatique en C₁-C₂₀, substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C₃-C₂₀, substitué ou non, ou un groupement aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non.
- [0033] De préférence, dans la composition catalytique, le cocatalyseur à base de nickel est de degré d'oxydation 0 ou +II.
- [0034] De préférence, dans la composition catalytique, le cocatalyseur à base de nickel (0) est choisi parmi le nickel(0) bis(cycloocta-1,5-diène), le nickel(0) bis(cycloocta-1,3-diène), le nickel(0) bis(cyclooctatétraène), le nickel(0) bis(cycloocta-1,3,7-triène), le bis(o-tolylphosphito)nickel(0)(éthylène), le nickel(0) tétrakis (triphénylphosphite), le nickel(0) tetrakis(triphenylphosphine), et le nickel (0) bis(éthylène), pris seul ou en mélange.
- [0035] De préférence, dans la composition catalytique, le cocatalyseur à base de nickel (II) est choisi parmi le chlorure de nickel(II), le chlorure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le bromure de nickel(II), le bromure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le fluorure de nickel(II), l'iodure de nickel(II), le sulfate de nickel(II), le carbonate de nickel(II), le diméthylglyoxime de nickel(II), l'hydroxyde de nickel(II), l'hydroxyacétate de nickel(II), l'oxalate de nickel(II), les carboxylates de nickel(II) tels que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel(II), les alcoolates de nickel(II) tels que par exemple le Ni(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃)₂, les alcoolates de nickel(II) chlorés tels que par exemple le Ni(OCH₃)Cl, les alcoolates carboxylates de nickel(II) tels que par exemple le Ni(OEt)(OOCCH₃), les phénates de nickel(II), les naphtésates de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), le stéarate de nickel(II), le formate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), le chlorure de π -allylnickel(II), le bromure de π -allylnickel(II), le dimère du chlorure de méthallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -allylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -méthallylnickel(II), le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), le Ni(cyclopentadiényl)₂, le (cyclopentadiényl)NiCl, le NiCl₂(sulfolane), le NiCl₂(POBu₃)₂, le NiCl₂(PBu₃)₂, le NiCl₂(PPh₃)₂, le NiCl₂(PCy₃)₂, le Ni(SCN)₂(PBu₃)₂, le Ni(SCN)₂(PPh₃)₂, le NiCl₂(TMEDA), le NiCl₂(pyridine)₂, les xanthates de nickel(II) et les dicarbamates de nickel(II) sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.
- [0036] Un autre objet de la présente invention concerne un procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines comprenant la mise en contact de ladite charge avec une composition telle que définie précédemment.
- [0037] De préférence, le procédé met en œuvre un solvant choisi parmi les éthers, les alcools, les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, aromatiques ou non, comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 15 atomes de carbone et de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone, et les

liquides ioniques.

[0038] De préférence, le procédé est mis en œuvre à une pression totale comprise entre 0,1 et 20,0 MPa et à une température comprise entre -40 et 250°C.

[0039] De préférence, dans le procédé, la charge d'oléfines est choisie parmi une oléfine comportant entre 2 et 10 atomes de carbone.

DEFINITIONS ET ABREVIATIONS

[0040] Il est précisé que, dans toute cette description, les expressions « compris(e) entre ... et ... » « comprenant entre ... et ... » et « allant de ... à ... » doivent s'entendre comme incluant les bornes citées.

[0041] L'expression « en C_x-C_y » pour un groupement hydrocarboné signifie que ledit groupement comprend x à y atomes de carbone.

[0042] On entend par hétéroatome, un atome différent du carbone et de l'hydrogène. Un hétéroatome peut être choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore, le silicium et les halogénures tels que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode.

[0043] On entend par groupement aliphatique, un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. Des exemples de groupements aliphatiques hydrocarbonés incluent les groupements alkyles en C₁-C₂₀, les groupements alcényles en C₂-C₂₀ et les groupements alcynyles en C₂-C₂₀.

[0044] On entend par alkyle, une chaîne hydrocarbonée comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, noté alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₀, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, non cyclique, cyclique ou polycyclique, substituée ou non. Par exemple, on entend par alkyle en C₁-C₆, un alkyle choisi parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle et cyclohexyle.

[0045] On entend par alkoxy, un radical monovalent constitué d'un groupement alkyle lié à un atome d'oxygène tel que les groupements CH₃O-, C₂H₅O-, C₃H₇O-.

[0046] On entend par aryloxy, un radical monovalent constitué d'un groupement aryle lié à un atome d'oxygène tel que le groupement C₆H₅O-.

[0047] On entend par groupement hétéroaliphatique, un groupement aliphatique comprenant de 1 à 20 atomes de carbone dans lequel un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être indépendamment remplacés par un hétéroatome choisi de préférence parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore, le silicium et les halogénures tels que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, et de manière préférée parmi l'oxygène, le soufre et l'azote. Des exemples de groupements hétéroaliphatiques incluent les hétéroalkyles parmi lesquels les groupements éther.

[0048] On entend par groupement hétéroalkyle, un groupement alkyle comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone et au moins un hétéroatome, noté hétéroalkyle en C₁-C₂₀.

[0049] On entend par groupement alcényle, un groupement hydrocarboné comprenant au moins une double liaison, ledit groupement étant linéaire ou ramifié et comportant de 2

- à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, par exemple le groupement éthényle, vinyle, butényle ou 2-propène-1-yl (allyle).
- [0050] On entend par groupement alcynyle, un groupement hydrocarboné comprenant au moins une triple liaison, ledit groupement étant linéaire ou ramifié et comportant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, par exemple le groupement éthynyle, propynyle et butynyle.
- [0051] On entend par « groupement cycloaliphatique » ou « groupement carbocyclique », un groupement hydrocarboné non-aromatique mono- ou polycyclique comprenant de 3 à 20 atomes, saturé ou insaturé. Des exemples de groupements cycloaliphatiques incluent les groupements cycloalkyles en C_3 - C_{20} et les groupements cycloalkényles en C_3 - C_{20} .
- [0052] On entend par groupement cycloalkyle, un groupement hydrocarboné saturé monocyclique comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Des exemples de groupements cycloalkyles incluent le groupement cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle.
- [0053] On entend par groupement cycloalcényle, un groupement hydrocarboné monocyclique comprenant au moins une double liaison et comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone.
- [0054] On entend par groupement aralkyle, un groupement comprenant un groupement alkyle dont un atome d'hydrogène est substitué par un groupement aryle, les groupements alkyle et aryle étant tels que définis ci-dessus.
- [0055] On entend par groupement hétéroaralkyle, un groupement comprenant un groupement alkyle dont un atome d'hydrogène est substitué par un groupement hétéroaryle, les groupements alkyle et hétéroaryle étant tels que définis ci-dessus.
- [0056] On entend par groupement aromatique, un groupement aromatique mono- ou polycyclique comprenant de 5 à 20 chaînons pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre, et le phosphore. Des exemples de groupements aromatiques incluent les groupements aryles et hétéroaryles.
- [0057] On entend par groupement aryle, un groupement aromatique, mono ou polycyclique, fusionné ou non, substitué ou non, comprenant entre 5 et 30 atomes de carbone, noté aryle en C_5 - C_{30} . Des exemples de groupements aryles incluent le groupement phényle et le groupement naphtyle.
- [0058] On entend par groupement hétéroaryle, un groupement aromatique comprenant entre 4 et 30 atomes de carbone et au moins au sein d'au moins un noyau aromatique, un hétéroatome choisi parmi l'oxygène (O), le soufre (S), l'azote (N), le phosphore (P) et le silicium (Si), noté hétéroaryle en C_4 - C_{30} .
- [0059] On entend par perfluoro-, un préfixe utilisé pour décrire un groupement dans lequel l'ensemble des atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor. Par

exemple les groupements perfluorométhyle et perfluoroéthyle correspondent, respectivement, aux formules F_3C- , $F_3C-C(F_2)-$.

[0060] On entend par atome d'halogène, un atome choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

[0061] La notation « (halo) » précédant un groupement signifie que celui-ci comprend ou ne comprend pas un atome d'halogène. Par exemple le radical (halo)aryle englobe le radical aryle et le radical aryle halogéné.

[0062] On entend par Ni(II) un composé à base de nickel à un degré d'oxydation +II.

[0063] On entend par Ni(0) un composé à base de nickel à un degré d'oxydation 0.

[0064] Les rapports molaires cités dans la présente invention notamment par rapport au complexe cationique d'Yttrium sont entendus et exprimés par rapport au nombre de moles de d'Yttrium de la composition catalytique.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

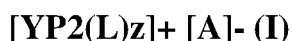
[0065] Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

[0066] La présente invention concerne donc une composition catalytique comprenant :

[0067] - au moins un composé à base d'aluminium de formule générale $AlR^1R^2R^3$ dans lequel les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, des groupements alkyles en C_1-C_{20} , alkoxy en C_1-C_{20} et aryloxy en C_5-C_{30} ,

[0068] - au moins un cocatalyseur à base de nickel, et

[0069] - au moins un complexe cationique d'yttrium répondant à la formule (I)

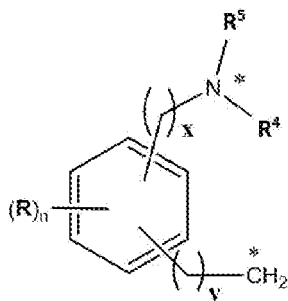


[0070] dans laquelle :

[0071] - Y est un atome d'yttrium

- P est un ligand représenté par la formule (a) :

[0072] (a)



[0073] dans laquelle :

- n est un nombre entier allant de 0 à 4 inclus ;

[0074] - chaque **R** représente indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, un

groupement aliphatique en C_1-C_{20} , substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C_5-C_{20} , substitué ou non, un groupement aromatique en C_6-C_{20} , substitué ou non, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} substitué par un groupement cycloaliphatique en C_3-C_{20} substitué ou non, ou par un groupement aromatique en C_6-C_{20} substitué ou non ;

[0075] - **x** est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus ;

- **y est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus;**

[0076] - **R⁴** et **R⁵** représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} , substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C_5-C_{20} , substitué ou non, ou un groupement aromatique en C_6-C_{20} , substitué ou non,

[0077] - * désigne les atomes du ligand **P** établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison dative ;

- **L représente une base de Lewis ;**

- **z est un nombre allant de 0 à 4 inclus et**

- **[A]- est un anion non-coordinant.**

[0078] Le composé à base d'aluminium

[0079] Selon l'invention, le composé à base d'aluminium est choisi parmi au moins un composé de formule générale $AlR^1R^2R^3$ dans lequel les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, les groupements alkyles en C_1-C_{20} , alkoxy en C_1-C_{20} et aryloxy en C_5-C_{30} .

[0080] Lorsque au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi parmi les groupements alkyle et alkyloxy, lesdits groupements groupements alkyle et alkyloxy comprenant de préférence entre 1 et 15 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 10 atomes de carbone, de manière préférée entre 1 et 6 atomes de carbone et de manière très préférée entre 1 et 4 atomes de carbone.

[0081] Lorsque au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi parmi les aryloxy, lesdits groupements aryloxy comprennent de préférence entre 5 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 15 atomes de carbone et de manière préférée entre 5 et 10 atomes de carbone.

[0082] De préférence, un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est un hydrogène.

[0083] De préférence, au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi indépendamment des autres parmi les groupements alkyles et alkyloxy. De manière préféré, lesdits groupements alkyles et alkyloxy sont choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, *n*-butyle, isobutyle, sec-butyl, *tert*-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, et parmi les groupements alkyloxy correspondants.

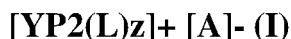
[0084] De préférence, au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi indépendamment des autres parmi les groupements aryloxy. De manière très préférée, ledit groupement aryloxy est le phenoxy (C_6H_5O-).

[0085] Avantageusement, le ou les composés à base d'aluminium sont choisis parmi le tri-méthylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le tri-*n*-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le tri-*tert*-butylaluminium, le trihexylaluminium, le trioctylaluminium, le diéthyléthoxyaluminium et le diméthyléthoxyaluminium. De manière préférée, le composé à base d'aluminium est le triéthylaluminium ou le triisobutylaluminium.

[0086] De préférence, le rapport molaire du composé à base d'aluminium sur le complexe cationique d'yttrium, noté Al/Y, est compris entre 0,5 et 1000,0, de préférence entre 1,0 et 900,0, de préférence entre 1,5 et 800,0, de préférence entre 2,0 et 600,0, de préférence entre 5,0 et 500,0, de préférence entre 10,0 et 500,0, de manière préférée entre 12,0 et 250,0, de manière très préférée entre 15,0 et 200,0, et de manière encore plus préférée entre 20,0 et 150,0.

[0087] Complexe cationique d'yttrium

[0088] Selon la présente invention le complexe cationique d'yttrium répond à la formule (I) :

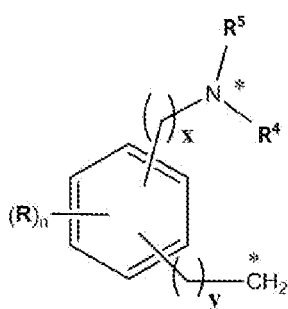


[0089] dans laquelle :

[0090] - Y est un atome d'yttrium ;

- P est un ligand représenté par la formule (a) :

[0091] (a)



[0092] dans laquelle :

- n est un nombre entier allant de 0 à 4 inclus ;

[0093] - chaque **R** représente indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, un groupement aliphatique en C₁-C₂₀, substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C₅-C₂₀, substitué ou non, un groupement aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non, un groupement aliphatique en C₁-C₂₀ substitué par un groupement cycloaliphatique en C₅-C₂₀ substitué ou non, ou par un groupement aromatique en C₆-C₂₀ substitué ou non ;

[0094] - **x** est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus ;

- y est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus;

[0095] - **R⁴** et **R⁵** représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement aliphatique en C₁-C₂₀, substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C₅-C₂₀, substitué ou non, ou un groupement aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non,

- [0096] - * désigne les atomes du ligand **P** établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison dative ;
- L représente une base de Lewis ;
- z est un nombre allant de 0 à 4 inclus et
- [A]- est un anion non-coordinant.
- [0097] Les groupements aliphatique, cycloaliphatique et aromatique définissant **R**, **R**⁴ et **R**⁵ peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène, les (halo)cycloalkyles en C₃-C₆, les (halo)aryles en C₆-C₁₄, les groupements fonctionnels cyano, nitro, C₁-C₁₀-alkoxy, oxo, C₁-C₁₀-alkoxycarbonyl, di-C₁-C₁₀-alkylecarbamoyle, di-C₁-C₁₀-alkyleamino et les groupements phosphorés ne comprenant pas de proton acide.
- [0098] Les groupements cycloaliphatique et aromatique définissant **R**, **R**⁴ et **R**⁵ peuvent en outre ou alternativement être substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les (halo)alkyles en C₁-C₁₀, les (halo)aralkyles en C₇-C₁₂, les (halo)alcényles en C₂-C₁₀ et les (halo)alcynyles en C₂-C₁₀.
- [0099] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, chaque **R** représente indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène ou un groupement alkyle en C₁-C₂₀, de préférence un groupement alkyle en C₁-C₁₀, par exemple un groupement méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle, iso-butyle ou tert-butyle.
- [0100] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **n** est égal à 0, 1 ou 2, plus particulièrement 0.
- [0101] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **n** est égal à 1 et **R** représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀, par exemple un groupement méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle ou tert-butyle.
- [0102] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **x** est égal à 0 ou 1.
- [0103] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **y** est égal à 0 ou 1.
- [0104] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **x** est égal à 0 et **y** est égal à 0.
- [0105] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **R**⁴ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₀, un groupement cycloalkyle en C₅-C₂₀, de préférence en C₅-C₁₀, ou un groupement aryle en C₆-C₂₀, de préférence en C₆-C₁₀, lesdits groupements alkyle, cycloaliphatique et aromatique pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants tels que décrits ci-dessus, plus particulièrement substitué par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène ou les groupements alkyles en C₁-C₅.
- [0106] Dans certains modes de réalisation, **R**⁴ représente un groupement alkyle en C₁-C₂₀,

de préférence en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₅, par exemple le méthyle, l'éthyle, le propyle ou l'isopropyle.

[0107] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **R**⁴ représente un groupement aromatique en C₆-C₁₀, plus particulièrement un groupement phényle ou naphthyle, pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants tels que décrits ci-dessus, plus particulièrement substitué par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène ou les groupements alkyles en C₁-C₅.

[0108] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **R**⁴ représente un groupement phényle, tolyle, mésityle, xylyle, di(*o*-iso-propyl)phenyl ou naphthyle, de préférence di(*o*-iso-propyl)phenyl.

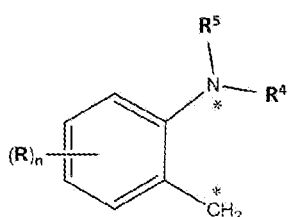
[0109] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (a) ci-dessus, **R**⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₀, un groupement cycloalkyle en C₅-C₂₀, de préférence en C₅-C₁₀, ou un groupement aryle en C₆-C₂₀, de préférence en C₆-C₁₀, lesdits groupements alkyle, cycloaliphatique et aromatique pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants tels que décrits ci-dessus, plus particulièrement substitué par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène ou les groupements alkyles en C₁-C₅.

[0110] Dans certains modes de réalisation, **R**⁵ représente un groupement alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₅, par exemple le méthyle, l'éthyle, le propyle ou l'isopropyle.

[0111] Dans certains modes de réalisation, **R**⁴ et **R**⁵ représentent un groupement alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₅, par exemple le méthyle, l'éthyle, le propyle ou l'isopropyle.

[0112] Dans certains modes de réalisation, le ligand **P** est un ligand de formule (a-1) :

[0113] (a-1)



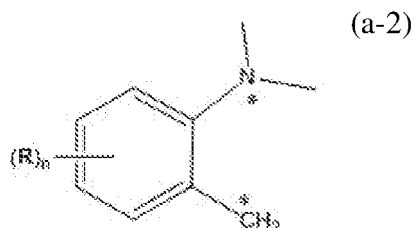
[0114] dans laquelle :

[0115] - **R**⁴, **R**⁵, **R** et **n** sont tels que décrits ci-dessus ;

[0116] - * désigne les atomes du ligand **P** établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison dative

[0117] Dans certains modes de réalisation, le ligand **P** est un ligand de formule (a-2) :

[0118]



[0119] dans laquelle

- R et n sont tels que décrits ci-dessus ;

[0120] - * désigne les atomes du ligand **P** établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison dative .

[0121] Dans certains modes de réalisation, le ligand **P** est un ligand de formule (a-2) dans laquelle **n** est égal à 0.

[0122] Dans la formule (I) ci-dessus, **L** représente une base de Lewis. La base de Lewis peut être choisie parmi les éthers, amines, phosphates et thioéthers. Des exemples d'éthers incluent l'éther diéthylique, le 1,2-diéthoxyéthane, le 1,2-di-n-propoxyéthane, le 1,2-di-n-butoxyéthane, le tétrahydrofurane, le dioxane et le tétrahydropyrane. Des exemples d'amines incluent les composés de la famille des trialkylamines et des amines aromatiques tels que la pyridine ou la pipérazine et ses dérivés. Un exemple de phosphate inclut le tri-n-butylphosphate. Des exemples de thioéthers incluent les composés de la famille des sulfures de dialkyle, tels que le sulfure de diméthyle.

[0123] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (I) ci-dessus, **L** représente un éther, plus particulièrement le tétrahydrofurane.

[0124] L'homme du métier comprendra que le nombre **z**, correspondant au nombre de **L** présent dans le complexe, dépend du mode de préparation du composé d'yttrium utilisé lors de la synthèse du complexe selon l'invention. Ce nombre peut être un nombre entier, ou non, et varie de 0 à 4.

[0125] Dans la formule (I) ci-dessus, **[A]⁻** est un anion non-coordinant. Par anion non-coordinant on entend un contre-ion du complexe cationique d'yttrium. L'anion non-coordinant est typiquement volumineux et suffisamment labile pour permettre le déplacement par un monomère à polymériser.

[0126] Dans certains modes de réalisation, l'anion non-coordinant présente la formule suivante :

B(Ri)₄⁻

[0127] dans laquelle **B** est l'atome de bore et chaque **Ri** représente indépendamment l'un de l'autre un groupement aliphatique en C₁-C₂₀, substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C₃-C₂₀, substitué ou non, ou un groupement aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non.

[0128] Dans certains modes de réalisation, le groupement aliphatique, le groupement cyclo-

liphatique et le groupement aromatique en C₆-C₂₀ peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène, les groupements alkyles en C₁-C₅ ou les groupements perfluoroalkyles en C₁-C₅.

[0129] Dans certains modes de réalisation, **Ri** représente un groupement aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi les atomes d'halogène, les groupements alkyles en C₁-C₅ ou les groupements perfluoroalkylés en C₁-C₅.

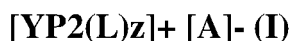
[0130] Dans certains modes de réalisation, chaque **Ri** représente indépendamment l'un de l'autre un groupement phényle, tolyle, mésityle, xylyle ou pentafluorophényle.

[0131] Dans certains modes de réalisation, les quatre **Ri** sont des groupements pentafluorophényle.

[0132] Des exemples d'anion non-coordinant incluent les alkyltris(pentafluorophényl)borate, le tétrakis(pentafluorophényl)borate et le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate.

[0133] Dans certains modes de réalisation, dans la formule (I) ci-dessus, **[A]⁻** est le tétrakis(pentafluorophényl)borate.

[0134] Dans certains modes de réalisation, le complexe cationique d'yttrium selon la présente invention est un complexe cationique de formule (I) :

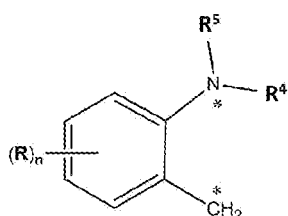


[0135] dans laquelle :

[0136] - Y est un atome d'yttrium ;

- **P** est un ligand de formule (a-1) :

[0137] (a-1)



[0138] dans laquelle :

[0139] - **R⁴**, **R⁵**, **R** et **n** sont tels que décrits ci-dessus ;

[0140] - * désigne les atomes du ligand **P** établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison dative ;

[0141] - **L** est une base de Lewis de préférence choisie parmi les éthers, amines, phosphates et thioéthers, de manière préférée **L** étant le tétrahydrofurane ;

[0142] - **z** est tel que décrit ci-dessus, de préférence xxx ;

[0143] - **[A]⁻** est tel que décrit ci-dessus, de préférence **[A]⁻** est le tétrakis(pentafluorophényl)borate.

[0144] Dans certains modes de réalisation, le complexe cationique d'yttrium selon la présente invention est un complexe cationique de formule (I) :

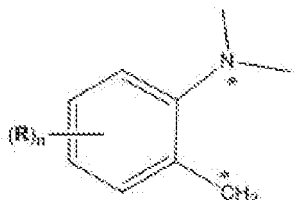
[YP2(L)z]+ [A]- (I)

[0145] dans laquelle :

[0146] - Y est un atome d'yttrium ;

[0147] - **P** est un ligand représenté par la formule (a-2) :

[0148] (a-2)



[0149] dans laquelle :

[0150] - **R** et **n** sont tels que décrits ci-dessus, plus particulièrement **n** est 0;

[0151] - * désigne les atomes du ligand **P** établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison dative ;

[0152] - **L** est une base de Lewis de préférence choisie parmi les éthers, amines, phosphates et thioéthers, de manière préférée **L** étant le tétrahydrofurane ;

- z est tel que décrit ci-dessus ;

[0153] - **[A]** est tel que décrit ci-dessus, de préférence **[A]** est le tétrakis(pentafluorophényle)borate.

[0154] De préférence, le rapport molaire du complexe cationique d'yttrium sur le cocatalyseur à base de nickel, noté Y/Ni, est compris entre 0,5 et 100,0, de préférence entre 1,0 et 90,0, de préférence entre 3,0 et 80,0, de préférence entre 4,0 et 60,0, de préférence entre 5,0 et 50,0, de préférence entre 1,0 et 50,0, de manière préférée entre 1,5 et 25,0, de manière très préférée entre 1,5 et 20,0, et de manière encore plus préférée entre 2,0 et 15,0.

[0155] Avantageusement le complexe cationique d'yttrium peut être caractérisé par toute méthode d'analyse connue de l'Homme du métier et notamment par RMN. .

[0156] Cocatalyseur à base de nickel

[0157] Selon l'invention, la composition catalytique comprend au moins un cocatalyseur à base de nickel.

[0158] De préférence, le cocatalyseur à base de nickel est de degré d'oxydation 0 ou +II.

[0159] De préférence, le cocatalyseur à base de nickel(0) est choisi parmi le nickel(0) bis(cycloocta-1,5-diène), le nickel(0) bis(cycloocta-1,3-diène), le nickel(0) bis(cyclooctatétrène), le nickel(0) bis(cycloocta-1,3,7-triène), le bis(o-tolylphosphito)nickel(0)(éthylène), le nickel(0) tétrakis (triphenylphosphite), le nickel(0) tétrakis(triphenylphosphine), et le nickel (0) bis(éthylène), pris seul ou en mélange.

[0160] De préférence, le cocatalyseur à base de nickel(II) est choisi parmi le chlorure de

nickel(II), le chlorure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le bromure de nickel(II), le bromure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le fluorure de nickel(II), l'iodure de nickel(II), le sulfate de nickel(II), le carbonate de nickel(II), le diméthylglyoxime de nickel(II), l'hydroxyde de nickel(II), l'hydroxyacétate de nickel(II), l'oxalate de nickel(II), les carboxylates de nickel(II) tels que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel, les alcoolates de nickel(II) tels que par exemple le $\text{Ni}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, les alcoolates de nickel(II) chlorés tels que par exemple le $\text{Ni}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$, les alcoolates carboxylates de nickel(II) tels que par exemple le $\text{Ni}(\text{OEt})(\text{OOCCH}_3)$, les phénates de nickel(II), les naphtéates de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), le stéarate de nickel(II), le formate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), le chlorure de π -allylnickel(II), le bromure de π -allylnickel(II), le dimère du chlorure de méthallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -allylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -méthallylnickel(II), le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), le $\text{Ni}(\text{cyclopentadiényl})_2$, le $(\text{cyclopentadiényl})\text{NiCl}$, le $\text{NiCl}_2(\text{sulfolane})$, le $\text{NiCl}_2(\text{POBu}_3)_2$, le $\text{NiCl}_2(\text{PBu}_3)_2$, le $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, le $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, le $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PBu}_3)_2$, le $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2$, le $\text{NiCl}_2(\text{TMEDA})$, le $\text{NiCl}_2(\text{pyridine})_2$, les xanthates de nickel(II) et les dicarbamates de nickel(II) sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

- [0161] Dans un autre mode préféré, la composition catalytique comprend et, de préférence, est constituée de :
- [0162] - au moins un composé à base d'aluminium de formule générale $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ dans lequel les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, les groupements alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ et aryloxy en $\text{C}_5\text{-C}_{30}$,
- [0163] - un mélange précatalytique préalablement formé comprenant et de préférence constitué de :
- [0164] - au moins un cocatalyseur à base de nickel, et au moins un complexe d'yttrium de formule (I) $[\text{YP}_2(\text{L})_z]^+ [\text{A}]^-$ tel que défini précédemment.
- [0165] Formulation de la composition catalytique
- [0166] La composition catalytique selon l'invention peut être formulée en préparant un mélange comprenant un complexe cationique d'yttrium, un cocatalyseur à base de nickel, et le composé à base d'aluminium.
- [0167] De préférence, la composition catalytique peut être utilisée en injectant successivement les différents composants de ladite composition catalytique.
- [0168] De préférence, la composition catalytique est formulée en préparant un mélange précatalytique comprenant le cocatalyseur à base de nickel et le complexe cationique d'yttrium préalablement à sa mise en contact avec le composé à base d'aluminium.
- [0169] Dans un mode préférée, chaque constituant ou mélange de constituants de la com-

position catalytique peut être mis en œuvre dans un solvant.

- [0170] De préférence, le mélange précatalytique est constitué du cocatalyseur à base de nickel, du complexe cationique d'Yttrium de formule générale $[Y P_2(L)_z]^+ [A]^-$ et d'au moins un solvant.
- [0171] Le (ou les) solvant(s) est(sont) avantageusement choisi(s) parmi
- [0172] - les éthers, les alcools, les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, aromatiques ou non, comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 15 atomes de carbone et de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone, et
- [0173] - les liquides ioniques.
- [0174] De préférence, le solvant est choisi parmi le pentane, l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, le cycloocta-1,5-diène, le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le diéthyl éther, le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le méthanol, l'éthanol, purs ou en mélange et les liquides ioniques.
- [0175] Dans le cas où le solvant est un hydrocarbure insaturé, il peut être avantageusement choisi parmi les produits de la réaction d'oligomérisation.
- [0176] Dans le cas où le solvant est un liquide ionique, il est avantageusement choisi parmi l'hexafluorophosphate de N-butyl-pyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthyl-pyridinium, le fluorosulfonate de pyridinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de triéthyl-sulfonium, l'hexafluoro-antimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de triméthylphénylammonium et le tétrafluoroborate de tétrabutylphosphonium, le chlorure de tétrabutylphosphonium, le chlorure de N-butylpyridinium, le bromure d'éthylpyridinium, le chlorure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le chlorure de diéthylpyrazolium, le chlorhydrate de pyridinium, le chlorure de triméthylphénylammonium et le chlorure de butylméthylpyrrolidinium.
- [0177] Mise en œuvre de la composition catalytique dans un procédé d'oligomérisation des oléfines
- [0178] Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines comprenant la mise en contact de ladite charge avec une composition catalytique selon l'invention.
- [0179] De préférence, le procédé d'oligomérisation d'oléfines est un procédé de dimérisation de l'éthylène en but-1-ène.

- [0180] L'oligomérisation est définie comme la transformation d'une unité monomère en un composé ou mélange de composés insaturés de formule générale C_pH_{2p} dans lequel p est compris entre 4 et 30, de préférence entre 4 et 25, de manière préférée entre 4 et 20 et de manière plus préférée entre 4 et 14.
- [0181] La charge d'oléfines mises en œuvre dans le procédé d'oligomérisation est de préférence des oléfines comportant entre 2 et 10 atomes de carbone. De préférence, lesdites oléfines sont choisies parmi l'éthylène, le propylène, les n-butènes et les n-pentènes, seules ou en mélange, pures ou diluées.
- [0182] Dans le cas où ladite charge d'oléfines est diluée, lesdites oléfines sont diluées par un ou plusieurs alcane(s) ou toute autre coupe pétrolière, tels qu'on les trouve dans des « coupes » issues des procédés de raffinage du pétrole ou de la pétrochimie, comme le craquage catalytique ou le craquage à la vapeur.
- [0183] Lesdites oléfines peuvent venir de ressources non fossiles telles que la biomasse. Par exemple, les oléfines utilisées dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention peuvent être produites à partir d'alcools et en particulier par déshydratation des alcools issus de ressources renouvelables, appelés bioalcools, comme le bioéthanol.
- [0184] De manière préférée, l'oléfine utilisée dans le procédé d'oligomérisation est l'éthylène.
- [0185] La concentration en complexe cationique d'yttrium mise en œuvre dans le procédé d'oligomérisation est comprise entre 10^{-12} et 1,0 mol/L, et de préférence entre 10^{-9} et 0,4 mol/L.
- [0186] Le procédé d'oligomérisation peut avantageusement être mis en œuvre en présence d'un solvant tel que décrit précédemment.
- [0187] Le procédé d'oligomérisation opère avantageusement à une pression totale comprise entre 0,1 et 20,0 MPa, de préférence entre 0,1 et 15,0 MPa, et de manière préférée entre 0,5 et 8,0 MPa, et à une température comprise entre -40 et 250°C, de préférence entre -20°C et 150°C, de préférence entre 20°C et 100°C, et de manière préférée entre 30 à 80°C.
- [0188] La chaleur engendrée par la réaction peut être éliminée par tous les moyens connus de l'homme du métier.
- [0189] De façon préférée, le procédé d'oligomérisation et en particulier de dimérisation de l'éthylène en but-1-ène peut être mis en œuvre en continu. Dans un cas, les constituants de la composition catalytique selon l'invention sont injectés dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recirculation extérieure, dans lequel réagit l'oléfine, de préférence avec un contrôle de la température. Dans un autre cas, le composé à base d'aluminium et un mélange précatalytique comprenant le cocatalyseur à base de nickel et le complexe cationique d'yttrium sont injectés dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recir-

culatation extérieure, dans lequel réagit l'oléfine, de préférence avec un contrôle de la température.

[0190] A l'issu du procédé d'oligomérisation, la composition catalytique peut être neutralisée en fin de procédé par tout moyen connu par l'homme du métier.

[0191] Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

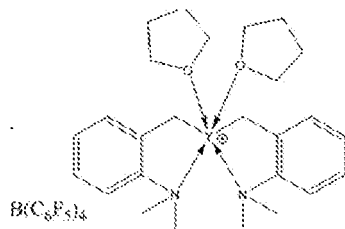
[0192] Le cocatalyseur de nickel(0) utilisé est le nickel(0) bis(cycloocta-1,5-diène) et noté Ni(cod)₂.

[0193] Le composé à base d'aluminium utilisé est choisi parmi le triéthylaluminium (TEA), noté AlEt₃, et le triisobutylaluminium (TIBA), noté Al*i*Bu₃.

[0194] **Exemple 1 : Préparation du complexe cationique** $[Y(CH_2C_6H_4-o-NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$

[0195] Le complexe cationique d'yttrium $[Y(CH_2C_6H_4-o-NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$ préparé dans l'exemple 1 répond à la formule suivante :

[0196]



[0197] Synthèse du complexe $Y(CH_2C_6H_4-o-NMe_2)_3$

[0198] *Protocole de synthèse de $Li-CH_2C_6H_4-o-NMe_2$*

[0199] Dans un tube de Schlenk sous argon, la N,N-*o*-diméthyl-*o*-toluidine (9,3 g, 68,8 mmol) est diluée dans 71 mL d'éther diéthylique. On ajoute 29 mL (2,5 M) de *n*BuLi sur cette solution à 20°C. On laisse réagir une nuit. On filtre la solution. On lave avec 4X20 mL de pentane. Le précipité est séché et on récupère 2,3 g de produit. La solution est évaporée au 2/3. On laisse agiter le week-end à température ambiante. On filtre à nouveau et on lave la poudre au pentane. On obtient 5,2 g de solide. On isole pour finir 7,5 g (53 mmol) de -(diméthylamino)benzyl-lithium ($Li-CH_2C_6H_4-o-NMe_2$) soit avec un rendement de 77%.

[0200] Synthèse de $Y(CH_2C_6H_4-o-NMe_2)_3$

[0201] 2,54 g de YCl₃ (13 mmol) sont mis en suspension dans 52 mL de THF. Le 2-(diméthylamino)benzyl-lithium (5,5 g, 39 mmol) est solubilisé dans 52 mL de THF ; une solution brune est obtenue. Cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte sur la solution de YCl₃ à température ambiante (environ 20°C). La solution devient verte avec le temps. Après 2h de réaction, le THF est évaporé. On ajoute 58 mL de toluène et on filtre sur célite. On lave le sel avec 3 fois 20mL de toluène. On réduit le volume de la solution à 20 mL. Cette solution est de nouveau filtrée sur célite. On laisse cris-

talliser à -20 °C, pendant 2 jours. On retire le surnageant par une canule filtrante. On sèche le solide sous vide. On réduit le volume du surnageant et on laisse cristalliser. On retire le surnageant, on regroupe les deux solides. On obtient 2,51 g (5,1 mmol) de $Y(CH_2C_6H_4-o-NMe_2)_3$, soit un rendement de 39%.

[0202] Synthèse du complexe cationique d'yttrium $[Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$

[0203] Une solution contenant $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ (326 mg, 0,4 mmol) et 7 mL de THF est ajoutée à une solution contenant 4 mL de THF et $Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ (200 mg, 0,4 mmol). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante. Les trois quarts de la solution sont évaporés et 8 mL de pentane sont ajoutés. Il apparait alors deux phases. La phase supérieure est retirée et 8 mL de pentane sont de nouveau ajoutés. Le milieu est refroidi une heure à -30 °C, la phase surnageante orange, est retirée puis séchée sous vide pour donner le complexe cationique d'yttrium $[Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$ (318 mg, 0,27mmol, 68% de rendement).

[0204] **Exemple 2 : Procédure de mise en œuvre des tests catalytiques**

[0205] Un réacteur de 250mL est préalablement séché sous vide à 100°C durant 2h puis mis sous 0,5 MPa de pression d'éthylène. Le réacteur est ensuite refroidi à température ambiante (soit environ 20°C). 91 mL d'ortho-xylène sont introduits et le réacteur est chauffé à la température de test (80°C). Puis 3 mL d'une solution contenant 500 ou 1500 μ mol du composé à base d'aluminium (TEA = triéthylaluminium ou TIBA = Triisobutylaluminium) dans l'ortho-xylène sont introduits. Le milieu réactionnel est agité 15 minutes sous environ 0,2 MPa d'éthylène. Le réacteur est ensuite dégazé. 1 mL d'une solution contenant 1 ou 3 μ mol de composé à base de nickel ($[Ni(cod)_2]$, cod = 1,5-cyclooctadiène) dans l'ortho-xylène est alors ajouté dans le réacteur, suivi de 5 mL d'une solution contenant 5 ou 15 μ mol du complexe cationique d'yttrium $[Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$ dans l'ortho-xylène.

[0206] Le réacteur est mis sous une pression 1,0 MPa d'éthylène et sous agitation à une température de 80°C. Après 2h de temps de réaction, l'alimentation en éthylène est coupée, l'agitation stoppée et la phase gazeuse évacuée.

[0207] La phase liquide est recueillie et neutralisée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 (10% vol.). Après extraction, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium $MgSO_4$ et analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent 6850 Series II avec une colonne PONA). Le tableau 1 présente les résultats obtenus lors de la réaction d'oligomérisation par la mise en œuvre de compositions catalytiques (Entrées 1 et 2) selon l'invention.

[0208] **Exemple 3 : comparatif sans cocatalyseur à base de nickel**

[0209] On réalise la procédure de la même façon que décrit précédemment à la différence qu'on n'ajoute pas le composé de Ni. Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-

dessous (Entrée 3).

[0210] [Tableaux1]

Entrée	n(Y) (μ mol)	Ratio molaire Y/Ni	Composé à base d'aluminium	Productivité (g/(gY.h))	%C4	%C6	%C8+	%PE	%1- C4
1	15	5	TIBA	295	77,9	4,3	17,8	0	62,0
2	5	5	TEA	1190	95,0	1,4	3,6	0	55,9
3 (comparatif Sans Ni)	15	-	TEA	490	27,2	5,1	12,2	54,9	35,8

[0211] Conditions de réaction : ratio molaire Al/Y = 100, 100ml ortho-xylène, 1,0 MPa (10 bar) C₂H₄, 80°C, temps de réaction = 2h.

[0212] Dans le tableau ci-dessus, la productivité correspond à la masse d'éthylène transformée en produits d'oligomérisation par gramme d'yttrium et par heure. Le terme C4 (% poids) correspond au pourcentage poids de butènes par rapport aux produits formés. Le terme C6 (% poids) correspond au pourcentage poids d'hexènes par rapport aux produits formés. Le terme C8+ (% poids) correspond au pourcentage poids d'oléfines ayant entre 8 et 30 atomes de carbone par rapport aux produits formés. Le terme 1-C4 (% poids) correspond au pourcentage de but-1-ène dans la coupe C4.

[0213] Il apparaît clairement au vu des résultats contenus dans le tableau 1 que les compositions catalytiques selon la présente invention (Entrées 1 et 2) permettent d'obtenir une bonne activité pour la dimérisation de l'éthylène avec une sélectivité en faveur du but-1-ène sans formation de produit secondaire polymérique tel que le polyéthylène. Lorsque la composition catalytique introduite dans le réacteur ne comprend pas de composé Nickel (non conforme à l'invention), plus de la moitié des produits formés (54,9% poids) est un composé polymérique, le PE, et moins de 30% poids (27,2% poids) des produits sont des butènes, dont seulement 35,8% poids du but-1-ène.

Revendications

[Revendication 1]

Composition catalytique comprenant:

- au moins un composé à base d'aluminium de formule générale $AlR^1R^2R^3$ dans lequel les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, des groupements alkyles en C_1-C_{20} , alkoxy en C_1-C_{20} et aryloxy en C_5-C_{30} ,

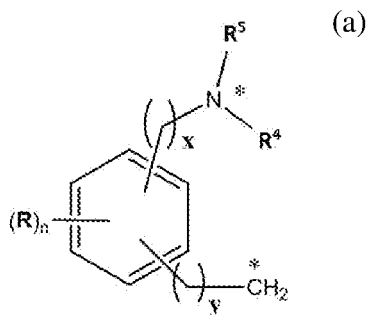
- au moins un cocatalyseur à base de nickel, et

- au moins un complexe cationique d'yttrium répondant à la formule (I) $[YP_2(L)_z]^+ [A]^-$ (I)

dans laquelle :

- Y est un atome d'yttrium

- P est un ligand représenté par la formule (a) :



dans laquelle :

- n est un nombre entier allant de 0 à 4 inclus ;

- chaque R représente indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} , substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C_5-C_{20} , substitué ou non, un groupement aromatique en C_6-C_{20} , substitué ou non, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} substitué par un groupement cycloaliphatique en C_3-C_{20} substitué ou non, ou par un groupement aromatique en C_6-C_{20} substitué ou non ;

- x est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus ;

- y est un nombre entier allant de 0 à 6 inclus;

- R⁴ et R⁵ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement aliphatique en C_1-C_{20} , substitué ou non, un groupement cycloaliphatique en C_5-C_{20} , substitué ou non, ou un groupement aromatique en C_6-C_{20} , substitué ou non,

- * désigne les atomes du ligand P établissant une liaison avec l'atome d'yttrium, laquelle liaison est une liaison covalente ou une liaison

dative ;

- **L** représente une base de Lewis ;

- **z** est un nombre allant de 0 à 4 inclus et

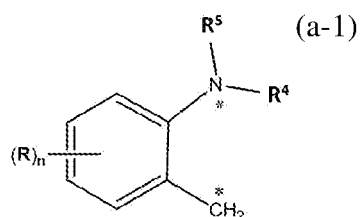
- [**A**]⁻ est un anion non-coordinant.

[Revendication 2] Composition selon la revendication 1 dans laquelle au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi parmi des groupements alkyle et alkyloxy.

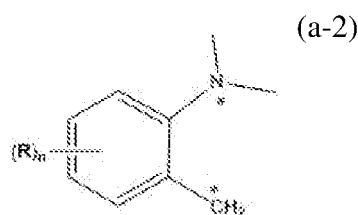
[Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport molaire du composé à base d'aluminium sur le complexe cationique d'yttrium, noté Al/Y, est compris entre 0,5 et 1000,0.

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport molaire du complexe cationique d'yttrium sur le cocatalyseur à base de nickel, noté Y/Ni, est compris entre 0,5 et 100,0.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ligand P est un ligand représenté par la formule (a-1) :



[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ligand P est un ligand représenté par la formule (a-2) :



[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle **L** représente une base de Lewis, de préférence choisie parmi les éthers, amines, phosphates et thioéthers.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle, l'anion non-coordinant [**A**]⁻ répond à la formule $B(Ri)_4^-$ dans laquelle

- **B** est l'atome de bore et

- chaque **Ri** représente indépendamment l'un de l'autre un groupement aliphatique en C_1 - C_{20} , substitué ou non, un groupement cycloaliphatique

- en C₃-C₂₀, substitué ou non, ou un groupement aromatique en C₆-C₂₀, substitué ou non.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le cocatalyseur à base de nickel est de degré d'oxydation 0 ou +II.
- [Revendication 10] Composition selon la revendication précédente dans laquelle le cocatalyseur à base de nickel est de degré d'oxydation 0 et choisi parmi le nickel(0) bis(cycloocta-1,5-diène), le nickel(0) bis(cycloocta-1,3-diène), le nickel(0) bis(cyclooctatétraène), le nickel(0) bis(cycloocta-1,3,7-triène), le bis(o-tolylphosphito)nickel(0)(éthylène), le nickel(0) tétrakis (triphénylphosphite), le nickel(0) tétrakis(triphenylphosphine), et le nickel (0) bis(éthylène), pris seul ou en mélange.
- [Revendication 11] Composition selon la revendication 9 le cocatalyseur à base de nickel est de degré d'oxydation +II et choisi parmi le chlorure de nickel(II), le chlorure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le bromure de nickel(II), le bromure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le fluorure de nickel(II), l'iodure de nickel(II), le sulfate de nickel(II), le carbonate de nickel(II), le diméthylglyoxime de nickel(II), l'hydroxyde de nickel(II), l'hydroxyacétate de nickel(II), l'oxalate de nickel(II), les carboxylates de nickel(II) tels que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel(II), les alcoolates de nickel(II) tels que par exemple le Ni(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃)₂, les alcoolates de nickel(II) chlorés tels que par exemple le Ni(OCH₃)Cl, les alcoolates carboxylates de nickel(II) tels que par exemple le Ni(OEt)(OOCCH₃), les phénates de nickel(II), les naphtéates de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), le stéarate de nickel(II), le formate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), le chlorure de π -allylnickel(II), le bromure de π -allylnickel(II), le dimère du chlorure de méthallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -allylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -méthallylnickel(II), le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), le Ni(cyclopentadiényl)₂, le (cyclopentadiényl)NiCl, le NiCl₂(sulfolane), le NiCl₂(POBu₃)₂, le NiCl₂(Pbu₃)₂, le NiCl₂(PPh₃)₂, le NiCl₂(Pcy₃)₂, le Ni(SCN)₂(Pbu₃)₂, le Ni(SCN)₂(PPh₃)₂, le NiCl₂(TMEDA), le NiCl₂(pyridine)₂, les xanthates de nickel(II) et les dicarbamates de nickel(II) sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.
- [Revendication 12] Procédé d'oligomérisation d'une charge d'oléfines comprenant la mise

en contact de ladite charge avec une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 12 mettant en œuvre un solvant choisi parmi les éthers, les alcools, les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, aromatiques ou non, comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 15 atomes de carbone et de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone, et les liquides ioniques.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 13 mis en œuvre à une pression totale comprise entre 0,1 et 20,0 MPa et à une température comprise entre -40 et 250°C.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 dans lequel la charge d'oléfines est choisie parmi des oléfines comportant entre 2 et 10 atomes de carbone.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 880475
FR 2004265

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		
X	ANDREAS GOLLWITZER ET AL: "A broadly tunable synthesis of linear [alpha]-olefins", NATURE COMMUNICATIONS, vol. 8, no. 1, 31 octobre 2017 (2017-10-31), XP055763607, DOI: 10.1038/s41467-017-01507-2 * figure 1; tableaux 1, 2 * * abrégé *	1-15	B01J23/83 C08F4/54
A	ARNDT S ET AL: "Homogeneous ethylene-polymerization catalysts based on alkyl cations of the rare-earth metals: Are dicationic mono(alkyl) complexes the active species?", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE, vol. 42, no. 41, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 5075-5079, XP002545273, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/ANIE.200352532 * Scheme 1; figure 2; tableau 1 *	1,5-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C07C
A	EP 2 939 742 A1 (IFP ÉNERGIES NOUVELLES [FR]; UNIV AMSTERDAM [NL]) 4 novembre 2015 (2015-11-04) * alinéas [0005], [0006], [0032] - [0035]; exemples 1, 2; tableau 1 * * revendications 1-15 *	1-15	

Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 janvier 2021		Bork, Ana-Maria

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention
X : particulièrement pertinent à lui seul	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	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.
A : arrière-plan technologique	O : divulgation non-écrite	D : cité dans la demande
P : document intercalaire		L : cité pour d'autres raisons
		& : membre de la même famille, document correspondant

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2004265 FA 880475

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 2939742	A1	04-11-2015	CA 2889602 A1 28-10-2015
			EP 2939742 A1 04-11-2015
			FR 3020285 A1 30-10-2015
			JP 6574599 B2 11-09-2019
			JP 2015214540 A 03-12-2015
			US 2015306588 A1 29-10-2015
