

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 054 221

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

②1 N° d'enregistrement national :

16 57102

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 07 F 17/00 (2017.01), B 01 J 23/10, C 08 F 210/02,  
236/08, 236/06, C 08 L 23/08, 9/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.07.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.01.18 Bulletin 18/04.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-  
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par  
actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECH-  
NIQUE S.A. Société anonyme — CH.

⑦2 Inventeur(s) : LAFAQUIERE VINCENT et THUILLIEZ  
JULIEN.

⑦3 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-  
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par  
actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE  
S.A. Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES  
MICHELIN Société en commandite par actions.

⑤4 SYSTEME CATALYTIQUE PREFORME COMPRENANT UN METALLOCENE DE TERRE RARE.

⑤7 La présente invention concerne un système cataly-  
tique à base au moins d'isoprène à titre de monomère de  
préformation, d'un métallocène de formule  $\{P(Cp^1)(Cp^2)Y\}$ ,  
d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur, Y  
désignant un groupe comportant un atome de métal qui est  
une terre rare,  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , identiques ou différents, étant  
choisis dans le groupe constitué par les groupes fluoré-  
nyles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indé-  
nyles, les groupes étant substitués ou non substitués, P  
étant un groupe pontant les deux groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , et  
comportant un atome de silicium ou de carbone. Un tel sys-  
tème catalytique est soluble et présente une stabilité de l'ac-  
tivité catalytique accrue dans le temps, notamment au  
stockage.

FR 3 054 221 - A1



La présente invention concerne un système catalytique préformé à base de métallocènes de terre rare, notamment utilisable dans la polymérisation des monomères tels que les diènes conjugués, l'éthylène, les  $\alpha$ -monooléfines et leurs mélanges. L'invention porte également sur un procédé de préparation dudit système catalytique, ainsi que son utilisation dans la synthèse de polymères.

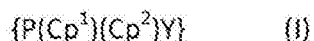
Les systèmes catalytiques à base de métallocènes de terre rare sont connus : ils sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1 092 731, WO 2004035639 et WO 2007054224 au nom des Demanderesses pour être utilisés dans la polymérisation de monomères tels que les diènes conjugués, l'éthylène et les  $\alpha$ -monooléfines. Ils sont le produit de réaction d'un métallocène de lanthanide et d'un co-catalyseur dans un solvant hydrocarboné. Ces systèmes catalytiques, ainsi formés, ont l'inconvénient de voir leur activité catalytique diminuer au stockage. Pour garantir les spécifications du polymère à synthétiser, il est alors nécessaire dans le procédé de polymérisation de compenser les fluctuations de l'activité catalytique du système catalytique qui résultent de son stockage. Cette compensation passe par le réajustement des paramètres du procédé de polymérisation tels que les quantités respectives des monomères et du système catalytique. Il s'en suit qu'une phase de réglage des paramètres du procédé de polymérisation et une phase de mise en stabilité de l'outil de polymérisation sont requises avant que l'outil ne soit en mesure de produire le polymère en spécification. Ces phases de réglage et de mise en stabilité ont pour effet de diminuer la productivité de l'outil de production et de complexifier sa conduite.

Pourtant, certains de ces systèmes catalytiques sont d'intérêt dans la mesure où ils permettent d'accéder à des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène de microstructure originale, du fait de la formation de motifs cycliques dans la chaîne copolymère, copolymères d'intérêt pour être utilisés dans des formulations de caoutchouc pour l'application pneumatique, tels que décrits dans la demande de brevet WO 2014114607 au nom des Demanderesses. Il est donc d'intérêt de trouver une solution pour améliorer la stabilité dans le temps de l'activité catalytique de ces systèmes catalytiques, notamment la stabilité au stockage.

Les Demanderesses, poursuivant leurs efforts, ont découvert un système catalytique à base d'un métallocène de terre rare présentant une stabilité de l'activité catalytique améliorée au stockage, ce qui permet de résoudre les problèmes rencontrés mentionnés précédemment. Le système catalytique selon l'invention a la particularité d'être un système catalytique de type « préformé ».

Ainsi, un premier objet de l'invention est un système catalytique à base au moins :

- d'isoprène à titre de monomère de préformation
- d'un métallocène de formule (I)
- d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur,



- Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- $Cp^1$  et  $Cp^2$ , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- P étant un groupe pontant les deux groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

L'invention concerne aussi un procédé pour préparer le système catalytique conforme à l'invention.

L'invention porte également sur un procédé de préparation d'un polymère qui comprend la polymérisation d'un monomère en présence du système catalytique conforme à l'invention.

#### I. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

Dans la présente description, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants du système catalytique, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux.

Dans la présente demande, on entend par métallocène un complexe organométallique dont le métal, en l'espèce l'atome de terre rare, est lié à une molécule de ligand constitué de deux groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$  reliés entre eux par un pont P. Ces groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, ces groupes pouvant être substitués ou non substitués. On rappelle que les terres rares sont des métaux et désignent les éléments scandium, yttrium et les lanthanides dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

Le système catalytique conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être un catalyseur préformé à partir d'isoprène. Autrement dit, le monomère de préformation utile aux besoins de l'invention est l'isoprène.

5

Le monomère de préformation est utilisé de préférence selon un rapport molaire (monomère de préformation / métal du métallocène) allant de 5 à 1000, préférentiellement de 10 à 500.

10 Selon l'invention, le métallocène utilisé comme constituant de base dans le système catalytique conforme à l'invention répond à la formule (I)



dans laquelle

- Y désigne un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- 15 -  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- P est un groupe pontant les deux groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

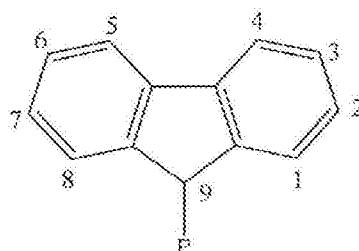
20

A titre de groupes cyclopentadiényles, fluorényles et indényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone ou encore par des radicaux trialkylsilyles tels que  $SiMe_3$ . Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes que sont les cyclopentadiènes, les fluorènes et indènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

25

A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer particulièrement le 2,7-ditertiobutyle-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyle-fluorényle. Les positions 2, 3, 6 et 7 désignent respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté dans le schéma ci-après, la position 9 correspondant à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P.

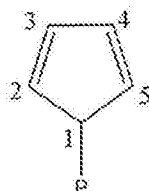
30



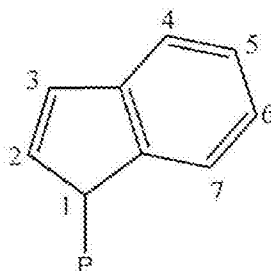
35

40

A titre de groupes cyclopentadiényles substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiényle. La position 2 (ou 5) désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

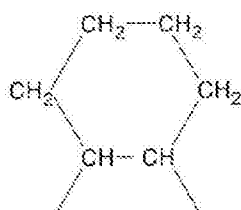


A titre de groupes indényles substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle. La position 2 désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



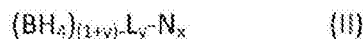
Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention,  $Cp^1$  et  $Cp^2$  sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule  $C_{13}H_9$ .

Le système catalytique selon ce mode de réalisation préférentiel a la particularité de conduire à des copolymères de butadiène et d'éthylène qui comprennent en plus des unités monomères éthylène et des unités butadiène des unités cycliques 1,2-cyclohexane de formule suivante :



Avantageusement,  $Cp^1$  et  $Cp^2$  sont identiques et représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule  $C_{13}H_9$ , représenté par le symbole Flu.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le symbole Y représente le groupe Met-G, avec Met désignant un atome de métal qui est une terre rare et avec G désignant un groupe comprenant le motif borohydrure  $BH_4$  ou désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode. Avantageusement, G désigne le chlore ou le groupe de formule (II) :



dans laquelle

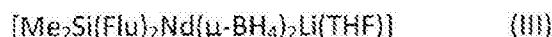
- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
- N représente une molécule d'un éther,
- x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

Comme éther convient tout éther qui a le pouvoir de complexer le métal alcalin, notamment le diéthyléther et le tétrahydrofuranne.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le métal du métallocène utile au besoin de l'invention, en l'espèce la terre rare, est de préférence un lanthanide dont le numéro atomique va de 57 à 71, de manière plus préférentielle le néodyme, Nd.

Le pont P reliant les groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$  répond de préférence à la formule  $ZR^1R^2$ , dans laquelle Z représente un atome de silicium ou de carbone,  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle. Dans la formule  $ZR^1R^2$ , Z désigne avantageusement un atome de silicium, Si.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le métallocène est le borohydrure de diméthylsilyl bis-fluorényle néodyme de formule (III) :



dans laquelle Flu représente le groupe  $C_{13}H_8$ .

Un autre constituant de base du système catalytique conforme à l'invention est le co-catalyseur capable d'activer le métallocène vis-à-vis de la polymérisation, notamment dans la réaction d'amorçage de polymérisation. Le co-catalyseur est de manière bien connu un composé organométallique. Peuvent convenir les composés organométalliques capables d'activer le métallocène, tels que les composés organomagnésiens, organoaluminiques et organolithiens.

Le co-catalyseur est préférentiellement un organomagnésien, c'est-à-dire un composé qui présente au moins une liaison C-Mg. A titre de composés organomagnésiens on peut citer les diorganomagnésiens, en particulier les dialkylmagnésiens et les halogénures d'organomagnésien, en particulier les halogénures d'alkylmagnésien. Le composé

5 diorganomagnésien présente deux liaisons C-Mg, en l'espèce C-Mg-C; l'halogénure d'organomagnésien présente une liaison C-Mg. De manière plus préférentielle, le co-catalyseur est un diorganomagnésien.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le co-catalyseur

10 est un composé organométallique comportant un groupe alkyle lié à l'atome de métal. A titre de co-catalyseur, également appelé agent d'alkylation, conviennent particulièrement les alkylmagnésiens (également appelés alkylmagnésium), tout particulièrement les dialkylmagnésiens (également appelés dialkylmagnésium) ou les halogénures d'alkylmagnésien (également appelés halogénures d'alkylmagnésium), comme par exemple

15 le butyloctylmagnésium et le chlorure de butylmagnésium. Le co-catalyseur est avantageusement le butyloctylmagnésium.

Le co-catalyseur est utilisé selon un rapport molaire (co-catalyseur / métal du métallocène) allant de préférence de 0,5 à 20, de manière plus préférentielle de 1 à 10.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le système catalytique comprend de préférence un solvant hydrocarboné. Le système catalytique peut se présenter sous la forme d'une solution lorsqu'il est en présence d'un solvant hydrocarboné. Le solvant hydrocarboné peut être aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le

25 toluène. Le solvant hydrocarboné est de préférence aliphatique, de manière plus préférentielle le méthylcyclohexane. Généralement, le système catalytique est stocké sous la forme d'une solution dans le solvant hydrocarboné avant d'être utilisé en polymérisation. On peut parler alors de solution catalytique qui comprend le système catalytique et le solvant hydrocarboné.

Lorsque le système catalytique est en solution, sa concentration est définie par la teneur en métal de métallocène dans la solution. La concentration en métal de métallocène a une valeur allant préférentiellement de 0,0001 à 0,08 mol/l, plus préférentiellement de 0,001 à 0,05 mol/l.

Un autre objet de l'invention est la préparation du système catalytique décrit ci-dessus.

Le procédé de préparation du système catalytique conforme à l'invention comprend les étapes a) et b) suivantes :

- a) faire réagir dans un solvant hydrocarboné le co-catalyseur et le métallocène,
- b) faire réagir le monomère de préformation au produit de réaction de l'étape a).

Le métallocène utilisé pour la préparation du système catalytique peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme par exemple cela est décrit dans la demande WO 2007054224 A2. Le métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans les documents EP 1 092 731, WO 2007054223 et WO 2007054224, notamment par réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un sel de terre rare comme un halogénure ou un borohydrure de terre rare, dans un solvant adapté, tel un éther, comme le diéthyliéther ou le tétrahydrofurane ou tout autre solvant connu de l'homme de l'art. Après réaction, le métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de l'homme de l'art, telles que la filtration ou la précipitation dans un second solvant. Le métallocène est au final séché et isolé sous forme solide.

L'étape a) correspond à l'étape d'activation, communément aussi appelée alkylation, du métallocène par le co-catalyseur ; l'étape b) correspond à l'étape de préformation du système catalytique.

Le solvant hydrocarboné utilisé dans la préparation du système catalytique est généralement un solvant hydrocarboné aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène. Le plus souvent, il est identique au solvant de la solution catalytique définie précédemment. En effet, le solvant hydrocarboné utilisé dans la préparation du système catalytique est, de préférence, aussi le solvant de la solution catalytique.

Dans l'étape a), au solvant hydrocarboné est ajouté généralement le co-catalyseur, puis le métallocène. L'étape a) a généralement lieu à une température allant de 20 à 80°C. Le temps de réaction de l'étape a) est compris de préférence entre 5 et 60 minutes, plus préférentiellement varie de 10 à 20 minutes.

L'étape b) est réalisée généralement à une température allant de 40 à 150°C, préférentiellement de 40 à 90°C. Le temps de réaction de l'étape b) varie typiquement de 0,5 heure à 24 heures, préférentiellement de 1h à 12 h. Dans l'étape b), on ajoute le monomère de préformation au produit de réaction de l'étape a).

L'étape b) peut être suivie d'une étape c) de dégazage pour éliminer le monomère de préformation qui n'aurait pas réagi au cours de l'étape b).

Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse a lieu dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte aussi bien pour l'étape a) que pour l'étape b) et le cas échéant l'étape c). Typiquement, les réactions sont conduites à partir de



solvants et de monomères anhydres sous azote ou argon anhydre. Les étapes a), b) et c) sont conduites généralement sous agitation.

Avant d'être utilisé par exemple en polymérisation, le système catalytique ainsi obtenu en solution peut être stocké sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou argon, notamment à une température allant de -20°C à la température ambiante (23°C).

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un polymère qui comprend la polymérisation d'un monomère M en présence du système catalytique conforme à l'invention. Le monomère M est à distinguer du monomère de préformation utilisé dans la préparation du système catalytique dans l'étape b) : le monomère M peut être ou ne pas être identique au monomère utilisé dans l'étape b). Le monomère M est de préférence choisi dans le groupe des monomères constitués par les diènes conjugués, l'éthylène, les  $\alpha$ -monooléfines et leurs mélanges. A titre de diènes conjugués conviennent tout particulièrement les 1,3-diènes ayant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène. De manière plus préférentielle, le monomère M est un 1,3-diène ayant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, notamment le 1,3-butadiène ou l'isoprène, ou bien un mélange de 1,3-butadiène et d'éthylène.

Selon la microstructure et la longueur des chaînes polymères préparées par le procédé conforme à l'invention, le polymère peut être un élastomère.

La polymérisation est conduite de préférence en solution, en continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Le monomère M peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le système catalytique ou inversement le système catalytique peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le monomère M. Alternativement, le monomère M et le système catalytique peuvent être introduits simultanément dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation, notamment dans le cas d'une polymérisation en continu.

La polymérisation est conduite typiquement dans des conditions anhydres et en l'absence d'oxygène, en présence éventuelle d'un gaz inerte. La température de polymérisation varie généralement dans un domaine allant de 40 à 150°C, préférentiellement de 40 à 120°C. Elle est ajustée selon le monomère M à polymériser.

La polymérisation peut être stoppée par refroidissement du milieu de polymérisation. Le polymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier comme par exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

## II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

### II.1-Caractérisation des polymères par chromatographie à exclusion de taille (SEC) :

#### a) Principe de la mesure:

La chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography) permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ( $I_p = M_w/M_n$ ) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

#### b) Préparation du polymère:

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans du (tétrahydrofuranne + 0.1% en volume d'eau distillée) à une concentration d'environ 1 g/l. Puis la solution est filtrée sur un filtre de porosité 0.45µm avant injection.

#### c) Analyse SEC:

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'éluion est le tétrahydrofuranne, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ».

Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS EMPOWER ».

Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

### II.2-Préparation de systèmes catalytiques conformes à l'invention : exemple 1 à 9

Les systèmes catalytiques C1-C9 conformes à l'invention sont préparés selon le mode opératoire suivant.

Dans un réacteur contenant le solvant hydrocarboné méthylcyclohexane (MCH) ou toluène (Tol), on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$  dans les teneurs indiquées dans le tableau I. La durée d'activation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. (étape a)). Ensuite, le monomère de préformation, l'isoprène, est introduit dans le réacteur dans les proportions indiquées dans le tableau I. La réaction de préformation se déroule à une température indiquée dans le tableau I, pendant une durée également indiquée dans le tableau I. A l'issue de l'étape b), Le métallocène peut être préparé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO 2007054224.

### II.3-Préparation de systèmes catalytiques non conformes à l'invention : exemples 10 à 12

Le système catalytique CE1-1 non conforme à l'invention est préparé selon le procédé divulgué dans la demande de brevet WO 2007054224 et décrit ci-après :

Dans un réacteur contenant du toluène (Tol), on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$  dans les teneurs indiquées dans le tableau II. La durée d'activation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. Ses conditions de préparation figurent dans le tableau II.

Le système catalytique CE1-2 non conforme à l'invention est préparé de façon similaire au système catalytique CE1-1 à l'exception du solvant qui est du méthylcyclohexane.

Le système catalytique CE1-3 non conforme à l'invention est préparé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur contenant le solvant hydrocarboné méthylcyclohexane (MCH), on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$  dans les teneurs indiquées dans le tableau II. La durée d'activation est de 1h, la température de réaction est de 60 °C.

Les systèmes catalytiques CE1-1, CE1-2 et CE1-3 ne sont pas conformes à l'invention en raison de l'absence de l'étape de préformation (étape b))) Ce sont des systèmes catalytiques connus de l'état de la technique, notamment de la demande de brevet WO 2007054224. Les systèmes catalytiques CE1-1, CE1-2 sont formés « in situ » : autrement dit la réaction d'activation a lieu directement dans le solvant qui va tenir lieu de solvant de polymérisation, les monomères à polymériser sont alors ajoutés au solvant de polymérisation contenant le système catalytique formé in-situ. Pour CE1-3, les constituants du système catalytique CE1-3 sont mélangés en présence d'un solvant dans lequel a lieu la réaction d'activation pour former une solution catalytique à 0.01 mol/L en métallocène, c'est cette solution catalytique qui est ajoutée au solvant de polymérisation. Cette solution catalytique ne contient pas de monomères de préformation.

#### II.4-Conditions de stockage des systèmes catalytiques :

Sauf indication contraire, les systèmes catalytiques C1 à C9 conformes à l'invention sont stockés immédiatement après leur préparation dans des bouteilles fermées hermétiquement sous atmosphère d'azote à -20°C.

Pour l'étude de la stabilité de l'activité catalytique au stockage d'un système catalytique conforme à l'invention, des bouteilles fermées hermétiquement sous azote contenant les systèmes catalytique C1, C4 et C5 sont aussi stockées à 23°C.

Les systèmes catalytiques CE1-1 et CE1-2 non conformes à l'invention ne sont pas stockés et sont utilisés immédiatement pour la synthèse de polymère pour déterminer leur activité catalytique.

Le système catalytique CE1-3 non conforme à l'invention, s'il n'est pas utilisé de suite dans la synthèse de polymère, est stocké immédiatement après sa préparation dans des bouteilles fermées hermétiquement sous atmosphère d'azote à 23°C.

#### II.5-Stabilité de l'activité catalytique des systèmes catalytiques:

Les systèmes catalytiques C1, C4, C5 et CE1-3 sont utilisés en polymérisation sans avoir été stockés après leur synthèse ou après avoir été stockés à température ambiante (23°C) pendant des durées variables. Les activités catalytiques des systèmes catalytiques C1, C4, C5 et CE1-3 sont déterminées, selon qu'ils ont été stockés ou pas, dans les conditions de polymérisation décrites ci-après.

La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression initiale de 4 bars dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de solvant de polymérisation, le méthylcyclohexane, le système catalytique (47 µmol de métal Néodyme) et les monomères, les monomères 1,3-butadiène et l'éthylène étant introduits sous la forme d'un mélange gazeux contenant 20% molaire de 1,3-butadiène. Tous les essais ont été réalisés avec une teneur totale en BOMAG de 5 équivalents molaires par rapport au Néodyme, ce qui a conduit pour certains essais à un ajout supplémentaire de BOMAG dans le réacteur en même temps que le système catalytique. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout de 10 ml d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré par séchage en étuve sous vide. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de copolymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

Les résultats d'activité catalytique selon le temps et la température de stockage du système catalytique en solution figurent dans le tableau III.

Il est observé que les activités catalytiques des systèmes catalytiques C1, C4 et C5, préformés avec de l'isoprène, sont similaires avant ou après stockage d'au moins 20 jours. En revanche, on observe que le système catalytique CE1-3 non conforme à l'invention ne présente pas une activité catalytique aussi stable au stockage à 23°C que les systèmes catalytiques conformes à l'invention. En effet, le système catalytique CE1-3 présente une déchéance en activité catalytique de plus de 20% après seulement 10 jours de stockage à 23°C.

Le maintien de l'activité catalytique sur une longue période permet d'utiliser un seul et même lot de fabrication d'un système catalytique conforme à l'invention sur cette même période sans avoir à procéder à des phases de réajustement des paramètres de procédé de polymérisation et de remise en stabilité de l'outil de polymérisation au cours de cette période, tout en garantissant les spécifications du polymère à synthétiser.

La comparaison des différents exemples respectifs montrent que le stockage de chacun des systèmes catalytiques n'a pas d'impact sur les valeurs de masses moyennes en nombre ( $M_n$ ) ou l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) des copolymères ainsi synthétisés (tableau III).

#### II.6-Comparaison de l'activité catalytique des systèmes catalytiques conformes à l'invention à celle des systèmes catalytiques de l'état de la technique :

Les systèmes catalytiques conformes à l'invention et les systèmes catalytiques non conformes à l'invention sont utilisés chacun dans la polymérisation d'un mélange d'éthylène et de 1,3-butadiène selon le mode opératoire décrit-ci après.

La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression initiale de 4 bars dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de solvant de polymérisation, le méthylcyclohexane ou le toluène, le système catalytique (47  $\mu$ mol de métal Néodyme) et les monomères, les monomères 1,3-butadiène et l'éthylène étant introduits sous la forme d'un mélange gazeux contenant 20% molaire de 1,3-butadiène. Tous les essais ont été réalisés avec une teneur totale en BOMAG de 5 équivalents molaires par rapport au Néodyme, ce qui a conduit pour certains essais à un ajout supplémentaire de BOMAG dans le réacteur en même temps que le système catalytique. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout de 10 ml d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré par séchage en étuve sous vide. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de copolymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

Les activités catalytiques moyennes calculées pour chacun des systèmes catalytiques figurent dans les tableaux III et IV.

Les exemples 15 à 20 et P1 à P6 sont conformes à l'invention car ils mettent en œuvre un système catalytique conforme à l'invention (C1 à C9).

Les exemples 13 et 14 et P7 à P9 ne sont pas conformes à l'invention car ils mettent en œuvre un système catalytique de l'état de la technique (CE1-1, CE1-2 et CE1-3).

Il est à noter que pour un solvant hydrocarboné de polymérisation donné, le méthylcyclohexane, l'activité catalytique des systèmes catalytiques C1 à C8 est au moins égale voire supérieure à celle du système catalytique de l'état de la technique (CE1-1 ou CE1-2). En effet, l'activité catalytique des systèmes catalytiques conformes à l'invention déterminée dans les exemples P1 à P5 et les exemples 15, 17, 19 est jusqu'à 50% plus importante que celle du système catalytique non conforme CE1-2 déterminée dans l'exemple P8.

Enfin, les systèmes catalytiques conformes à l'invention peuvent être synthétisés aussi bien en solvant aromatique (toluène, exemples 9) qu'en solvant aliphatique (méthylcyclohexane, exemple 1) sans que ne soit affectée leur activité catalytique. En effet, l'activité catalytique de C9 (exemple P6) est comparable à celle de C1 synthétisé dans un solvant hydrocarboné aliphatique, le méthylcyclohexane (exemple 15).

Tableau I

Exemple	Métallocène (mol/L)	Co-catalyseur (mol/L)	Solvant hydrocarboné	Durée de préformation (h)	Température de préformation (°C)	Ratio molaire monomère/métal Nd	Système catalytique
Ex 1	0,02	0,044	MCH	5	80	90	C1
Ex 2	0,02	0,044	MCH	5	40	90	C2
Ex 3	0,01	0,022	MCH	5	40	90	C3
Ex 4	0,005	0,011	MCH	5	40	90	C4
Ex 5	0,05	0,11	MCH	1	80	60	C5
Ex 6	0,005	0,005	MCH	1	80	60	C6
Ex 7	0,02	0,044	MCH	1	80	90	C7
Ex 8	0,001	0,0022	MCH	1	80	30	C8
Ex 9	0,02	0,044	TOL	5	80	90	C9

Tableau II

Exemples	Métallocène (mol/L)	Co-catalyseur (mol/L)	Solvant hydrocarboné	Durée d'activation (min)	Température d'activation (°C)	Solvant polymérisation	Système catalytique
Ex 10	0,0001	0,0008	Toluène	10	20	Toluène	CE1-1
Ex 11	0,0001	0,0008	MCH	10	20	MCH	CE1-2
Ex 12	0,01	0,022	MCH	60	60	MCH	CE1-3

Tableau III

Exemples	Système catalytique	Durée stockage (jours)	Température stockage (°C)	Solvant polymérisation	Activité (kg/mol.h)	Min (g/mol)	Ip
Ex 13	CE1-3	0	-	MCH	141	54602	1,4
Ex 14	CE1-3	10	23	MCH	109	55376	1,5
Ex 15	C1	0	-	MCH	209	47041	1,3
Ex 16	C1	43	23	MCH	177	55025	1,3
Ex 17	C4	0	-	MCH	181	40083	1,3
Ex 18	C4	23	23	MCH	181	40970	1,3
Ex 19	C5	0	-	MCH	145	51825	1,3
Ex 20	C5	22	23	MCH	155	57914	1,3

Tableau IV

Exemples	Système catalytique	Solvant polymérisation	Activité (kg/mol.h)
P1	C2	MCH	215
P2	C3	MCH	216
P3	C6	MCH	194
P4	C7	MCH	172
P5	C8	MCH	186
P6	C9	MCH	190
P7	CE1-1	MCH	159
P8	CE1-2	MCH	135
P9	CE1-3	MCH	109

5

10

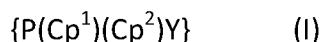
15



## Revendications

## 1. Système catalytique à base au moins :

- 5
- d'isoprène à titre de monomère de préformation,
  - d'un métallocène de formule (I),
  - d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur,



10

- Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- $Cp^1$  et  $Cp^2$ , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- 15 - P étant un groupe pontant les deux groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

## 2. Système catalytique selon la revendication 1 dans lequel le co-catalyseur est un organomagnésien, de préférence un diorganomagnésien.

20

## 3. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le co-catalyseur est un composé organométallique comportant un groupe alkyle lié à l'atome de métal.

## 25 4. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le co-catalyseur est un dialkylmagnésien ou un halogénure d'alkylmagnésien, préférentiellement le butyloctylmagnésium ou le chlorure de butylmagnésium, plus préférentiellement le butyloctylmagnésium.

30 5. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel  $Cp^1$  et  $Cp^2$  sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule  $C_{13}H_8$ .35 6. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel  $Cp^1$  et  $Cp^2$  représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule  $C_{13}H_8$ .40 7. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le symbole Y représente le groupe Met-G, avec Met désignant un atome de métal qui est une terre rare et G désignant un groupe comprenant le motif borohydrure  $BH_4$  ou désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode.

8. Système catalytique selon la revendication 7 dans lequel G désigne le chlore ou le groupe de formule (II)



- 5 dans laquelle
- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
  - N représente une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane,
  - 10 - x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
  - y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

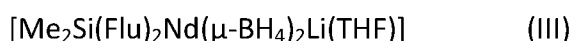
9. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la terre rare est un lanthanide dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

10. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la terre rare est le néodyme, Nd.

11. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le pont P répond à la formule  $\text{ZR}^1\text{R}^2$ , Z représentant un atome de silicium ou de carbone,  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle.

12. Système catalytique selon la revendication 11 dans lequel Z est Si.

13. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel le métallocène est le borohydrure de diméthylsilyl bis-fluorényle néodyme de formule (III) :



Flu représentant le groupe  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ .

14. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel le rapport molaire du monomère de préformation sur le métal du métallocène a une valeur allant de 5 à 1000, préférentiellement de 10 à 500.

15. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel le rapport molaire de co-catalyseur sur le métal du métallocène a une valeur allant de 0,5 à 20, préférentiellement de 1 à 10.

16. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, lequel système catalytique comprend un solvant hydrocarboné, de préférence est en solution dans ledit solvant hydrocarboné.
- 5 17. Système catalytique selon la revendication 16 dans lequel le solvant hydrocarboné est aromatique ou aliphatique, de préférence aliphatique, de manière plus préférentielle le méthylcyclohexane.
- 10 18. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 16 à 17 dans lequel la concentration molaire en métal du métallocène dans la solution catalytique a une valeur allant de 0,0001 à 0,08 mol/l, préférentiellement de 0,001 à 0,05 mol/l.
- 15 19. Procédé de préparation d'un système catalytique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18 qui comprend les étapes a) et b) suivantes :
- a) faire réagir dans un solvant hydrocarboné le co-catalyseur et le métallocène,
  - b) faire réagir le monomère de préformation au produit de réaction de l'étape a).
- 20 20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel l'étape a) a lieu à une température allant de 20 à 80°C, et l'étape b) est réalisée à une température allant de 40 à 150°C, préférentiellement de 40 à 90°C.
- 25 21. Procédé de préparation d'un polymère qui comprend la polymérisation d'un monomère M en présence d'un système catalytique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18.
- 30 22. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le monomère M est choisi dans le groupe des monomères constitués par les diènes conjugués, l'éthylène, les  $\alpha$ -monooléfines et leurs mélanges.
- 35 23. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le monomère M est un 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange.
24. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le monomère M est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-butadiène et d'éthylène.
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 dans lequel le polymère est un élastomère.