

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 816 945**

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

②① N° d'enregistrement national : **00 14863**

⑤① Int Cl⁷ : C 07 F 5/00, B 01 J 31/12, C 08 F 136/06

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.11.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.05.02 Bulletin 02/21.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA TERRES RARES — FR.

⑦② Inventeur(s) : MATHIVET THOMAS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ COMPOSE D'ADDITION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE ET D'UN HALOGENOCARBOXYLATE DE TERRE
RARE OU DE GALLIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION.

⑤⑦ La présente invention concerne un composé d'addition d'un acide carboxylique et d'un halogénocarboxylate de terre rare ou de gallium. Ce composé est préparé par un procédé qui est caractérisé en ce qu'on fait réagir avec HX, X désignant un halogène, et dans un solvant choisi parmi les alcanes, les cyclanes, les solvants aromatiques et leurs mélanges, un carboxylate de terre rare ou de gallium, la réaction étant réalisée avec un rapport atomique X/ terre rare ou gallium inférieur à 3. L'invention concerne aussi un composé catalytique obtenu par réaction du composé d'addition avec un composé organométallique, ce composé catalytique étant utilisable pour la polymérisation ou la copolymérisation de composés insaturés, notamment de diènes.

FR 2 816 945 - A1



**COMPOSE D'ADDITION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE ET D'UN
HALOGENOCARBOXYLATE DE TERRE RARE OU DE GALLIUM.
SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION**

5

La présente invention concerne un composé d'addition d'un acide carboxylique et d'un halogénocarboxylate de terre rare ou de gallium, son procédé de préparation et son utilisation pour la préparation d'un composé catalytique.

10 On sait que des catalyseurs à base de terres rares sont utilisés dans les procédés de polymérisation des oléfines par exemple pour la polymérisation du butadiène.

Ces catalyseurs peuvent être préparés par réaction d'un carboxylate de terre rare avec un composé organométallique halogéné par exemple $AlEt_2Cl$
15 ou $Al_2Et_3Cl_3$ pour donner le composé halogéné de terre rare par exemple le chlorure. Dans un deuxième temps, on fait réagir ce composé halogéné avec un autre composé organométallique comme $Al(iBu)_3$ pour donner l'espèce catalytiquement active. Ce procédé de préparation est d'une mise en œuvre complexe car les complexes organométalliques de l'aluminium sont
20 pyrophoriques et les carboxylates de terres rares peuvent se présenter sous forme de solutions de très haute viscosité.

Il y a donc un besoin pour un procédé d'accès à ces catalyseurs qui soit plus simple de mise en œuvre.

L'objet de l'invention est de procurer un produit dont l'utilisation pour la
25 préparation de catalyseurs à base de terres rares soit facilitée.

Dans ce but, le composé de l'invention est un composé d'addition d'un acide carboxylique et d'un halogénocarboxylate de terre rare ou de gallium du même acide.

Par ailleurs, l'invention concerne aussi un procédé de préparation de ce
30 composé qui est caractérisé en ce qu' on fait réagir avec HX , X désignant un halogène, et dans un solvant choisi parmi les alcanes, les cyclanes, les solvants aromatiques et leurs mélanges, un carboxylate de terre rare ou de gallium, la réaction étant réalisée avec un rapport atomique $X/$ terre rare ou gallium inférieur à 3.

35 Le composé de l'invention se présente généralement sous la forme d'une solution dont la viscosité est faible. La solution présente en outre une bonne stabilité.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

5 Par terre rare on entend dans la présente description les éléments du groupe constitué par le scandium, l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Dans la description, X désigne un halogène c'est à dire le fluor, le chlore, le brome et l'iode. L'invention s'applique tout particulièrement au cas où X est le fluor, le chlore et le brome.

10 Comme indiqué plus haut, le composé de l'invention est un composé d'addition entre, d'une part, un acide carboxylique et, d'autre part, un halogénocarboxylate de terre rare ou de gallium de ce même acide carboxylique. Par halogénocarboxylate de terre rare ou de gallium, on entend dans la présente description un produit qui peut être représenté par la formule
15 globale (1) $MA_{3-n}X_n$ sans préjuger des liaisons chimiques entre les différents éléments, le composé de l'invention pouvant lui être représenté par la formule (2) $MA_{3-n}X_n, xAH$, formules dans lesquelles M désigne une terre rare trivalente ou le gallium, A la partie anionique d'un acide carboxylique (AH désignant l'acide carboxylique), X un halogène tel que défini plus haut, n un nombre
20 strictement inférieur à 3 et x un nombre strictement inférieur à 3.

M peut être plus particulièrement le néodyme, le praséodyme, le lanthane, le gadolinium ou le cérium.

X peut être plus particulièrement le chlore.

25 Dans la formule (1) ou (2) n, qui représente la valeur du rapport atomique halogène/terre rare ou gallium, peut être notamment compris entre 0,1 (borne incluse) et 3 et plus particulièrement entre 1 et 2 (bornes incluses).

L'acide carboxylique peut être notamment un acide aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire ou ramifiée. De préférence, il s'agit d'un acide présentant au moins 6 atomes de
30 carbone, plus particulièrement d'un acide en C_6-C_{32} et encore plus particulièrement en C_6 à C_{18} .

Plus particulièrement aussi, l'acide carboxylique peut être choisi parmi ceux comprenant un atome de carbone ternaire ou quaternaire.

35 A titre d'exemples, on peut citer comme acide l'acide isopentanoïque, l'acide hexanoïque, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide éthyl-2 butyrique, l'acide nonanoïque, l'acide isononanoïque, l'acide décanoïque, l'acide octanoïque, l'acide isooctanoïque, l'acide néodécanoïque, l'acide undécylénique, l'acide

laurique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique et les acides naphthéniques.

On peut utiliser tout particulièrement l'acide néodécanoïque. On entend par là les mélanges d'acides carboxyliques ramifiés ayant généralement environ 10 atomes de carbone et un nombre acide d'environ 310 à environ 325mg KOH/g vendus par Shell sous la marque "Versatic 10" (généralement appelés acide versatique) ou par Exxon sous la marque "Neodecanoic acid".

Le composé d'addition de l'invention se présente généralement sous la forme d'une solution dans un solvant. Ce solvant est choisi parmi les alcanes, les cyclanes et les solvants aromatiques et leurs mélanges. De préférence, on choisit ce solvant parmi ceux qui peuvent former un azéotrope avec l'eau.

Parmi les alcanes et les cyclanes, on peut citer plus particulièrement l'hexane, le cyclohexane, le pentane, le cyclopentane, l'heptane et leurs dérivés et isomères tels que le méthyl-pentane, le méthyl-cyclopentane ou encore le 2,3-diméthylbutane. On peut aussi utiliser les dérivés halogénés de ces alcanes et cyclanes comme le dichlorométhane ou le chloroforme. Comme solvants aromatiques, on peut citer plus particulièrement le benzène, l'éthylbenzène, le toluène et le xylène. Les dérivés halogénés des solvants aromatiques peuvent aussi être mis en œuvre comme le chlorobenzène.

La solution du composé de l'invention présente une viscosité qui est faible, généralement proche de celle du solvant. On a ainsi généralement des solutions de viscosité inférieure à 100cPs et de préférence inférieure à 50cPs.

La teneur en eau de cette même solution est généralement inférieure à 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm et encore plus particulièrement inférieure à 200ppm.

Les solutions obtenues sont en outre très stables. On n'observe pas de décantation de matières solides à l'issue d'un délai d'au moins trois mois.

Les solutions peuvent présenter une concentration élevée en terre rare ou en gallium, par exemple d'au moins 10% en masse de carboxylate de terre rare ou de gallium, cette concentration pouvant atteindre 60%.

Le procédé de préparation du composé de l'invention va maintenant être décrit.

Comme indiqué plus haut, on obtient le composé de l'invention en faisant réagir un carboxylate de terre rare ou de gallium avec HX et dans un solvant choisi parmi les alcanes, les cyclanes, les solvants aromatiques et leurs mélanges. La réaction est réalisée en utilisant des quantités de réactifs telles que le rapport atomique X/ terre rare ou gallium soit inférieur à 3.

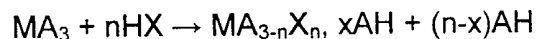
Les carboxylates de terres rares utilisés comme produits de départ sont ceux correspondant aux acides carboxyliques définis plus haut. On utilise des carboxylates solubles dans le solvant précité. Comme carboxylates de départ susceptibles d'être utilisés dans le procédé de l'invention, on peut citer
 5 notamment les compositions liquides de carboxylates de terres rares décrites dans la demande de brevet WO 99/54335.

HX est utilisé de préférence sous forme gazeuse et dans ce cas la réaction mise en œuvre dans le procédé est une réaction liquide-gaz. La réaction peut être mise en œuvre à des faibles pressions de HX.

10 HX peut aussi être utilisé en solution dans un solvant organique anhydre. Comme solvant de HX on peut mentionner ceux donnés ci-dessus, c'est à dire les alcanes et les cyclanes, les solvants aromatiques et leurs dérivés halogénés.

La réaction avec HX se fait habituellement à la température ambiante (de
 15 10°C à 25°C par exemple).

La réaction peut s'écrire comme ci-dessous :



M, X, n, x et A ayant les mêmes significations que ci-dessus.

L'invention concerne aussi un composé catalytique qui résulte de la
 20 réaction avec un composé organométallique du composé d'addition tel que décrit ci-dessus ou tel qu'obtenu par le procédé décrit plus haut.

Ce composé organométallique peut être un composé de l'aluminium, du magnésium ou du lithium. On peut citer notamment les dialkylmagnésiens comme par exemple le dibutylmagnésium. Plus particulièrement, le composé
 25 peut être un composé de formule AIRR'R" où R, R', R" sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné contenant 1 à 20 atomes environ de carbone, un ou deux de R, R' ou R" pouvant être un atome hydrogène. Parmi ces composés, on peut mentionner les trialkylaluminium, les triarylaluminium, les hydrures de dialkylaluminium, les hydrures de diarylaluminium, les hydrures l'alkylarylaluminium, les dihydrures de
 30 monoalkylaluminium, les dihydrures de monoarylaluminium. A titre d'exemple, on peut mentionner le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le triisopropylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le trioctylaluminium, le tribenzylaluminium, le
 35 trinaphthylaluminium, l'hydrures de diisobutylaluminium l'hydrures de dihexylaluminium, le dihydrures de méthylaluminium, le dihydrures d'éthylaluminium, le dihydrures de butylaluminium.

La réaction du composé organométallique et du composé d'addition se fait d'une manière connue en soi notamment dans une large gamme de température qui peut aller d'environ 0°C à environ 150°C et de préférence d'environ 25°C à 80°C. La réaction se fait sous agitation, par exemple sur une durée de quelques
5 minutes à environ 2 heures. On récupère le produit de la réaction par distillation sous pression réduite ou par filtration ou décantation, on le lave éventuellement avec un hydrocarbure sec comme le n-heptane.

Le composé catalytique peut être utilisé pour la polymérisation ou la copolymérisation de composés insaturés, notamment de diènes.

10 Comme composés insaturés on peut citer l'éthylène, le butadiène 1-3, l'isoprène, le trans-pentadiène 1-3; le trans-hexadiène 1-3, le trans-méthyl-2 pentadiène 1-3; le trans-méthyl-3 pentadiène 1-3, le diméthyl 2-3 butadiène 1-3.

Le composé catalytique obtenu avec un organomagnésien ou un organolithien peut être utilisé tout particulièrement pour la polymérisation
15 stéréospécifique trans du butadiène. Le composé catalytique obtenu avec un composé organoaluminique peut être utilisé tout particulièrement pour la polymérisation stéréospécifique cis du butadiène.

Des exemples vont maintenant être donnés.

20 EXEMPLE 1

Dans un ballon bicol de 250ml muni d'une arrivée d'argon, on place 126,03g d'une solution de versatate de néodyme (Nd = 4,45% en poids soit 0,0389 mole de Nd) dans l'hexane. On adapte un Dean-Stark sur le ballon et on distille jusqu'à une teneur en eau de 16ppm (mesurée par la technique Karl
25 Fisher).

Sous hélium, on adapte un réfrigérant à reflux connecté à un bulleur à huile au ballon contenant la solution anhydre. De manière étanche, on adapte aussi un tube de bullage muni d'un fritté de porosité 1 sur la deuxième tubulure du ballon. On purge l'installation avec de l'hélium pendant 10 minutes,
30 puis avec du chlorure d'hydrogène pendant 5 minutes. Sous agitation modérée et à température ambiante, on fait buller de l'HCl dans la solution à un débit de 50ml/mn pendant 18 minutes et 30 secondes sous une pression de 1 bar (volume d'HCl = 0,925l soit 0,039 mole). 122,0g d'une solution mauve sont obtenus.

35 Les teneurs en eau (Karl Fischer), en néodyme (complexométrie) et en chlorure (argentimétrie) de la solution ont été déterminées. On obtient : eau = 175 ppm, Nd = 4.60% et Cl = 1.06%. La formule NdV_2Cl_xVH ($x \leq 1$) est en

accord avec l'analyse élémentaire. Le rendement de consommation de l'HCl est de 93%.

EXEMPLE 2

5 Dans un ballon bicol de 250ml muni d'une arrivée d'argon, on place 71,67g d'une solution de versatate de néodyme (Nd = 4,55% en poids soit 0,0226 mole de Nd) dans l'hexane. On adapte un Dean-Stark sur le ballon et on distille jusqu'à une teneur en eau de 15ppm (mesurée par la technique Karl Fisher).

10 On procède ensuite de la même manière que dans l'exemple 1 et en faisant buller l'HCl dans la solution à un débit de 50 ml/min pendant 21 minutes et 30 secondes sous une pression de 1 bar (Volume HCl = 1,07l, soit 0,045 mol). 68,7g d'une solution mauve pâle sont obtenus.

15 Les teneurs en eau, en néodyme et en chlorure (argentimétrie) de la solution ont été déterminées par les mêmes méthodes que précédemment. On obtient: eau = 121 ppm, Nd = 4,75% et Cl = 2,35%. La formule NdVCl₂, xVH (x ≤ 2) est en accord avec l'analyse élémentaire. Le rendement de consommation de l'HCl est de 100%.

REVENDICATIONS

- 5 1- Composé d'addition d'un acide carboxylique et d'un halogénocarboxylate de terre rare ou de gallium du même acide.
- 10 2- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il se présente en solution dans un solvant choisi parmi les alcanes, les cyclanes, les solvants aromatiques et leurs mélanges.
- 10 3- Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente un rapport atomique halogène/terre rare ou gallium inférieur à 3.
- 15 4- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est un acide présentant au moins 6 atomes de carbone, plus particulièrement entre 6 et 32 atomes de carbone.
- 20 5- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la terre rare est le néodyme, le praséodyme, le lanthane, le gadolinium ou le cérium.
- 25 6- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogène est le chlore.
- 25 7- Composé selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une solution dont la teneur en eau est inférieure à 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.
- 30 8- Procédé de préparation d'un composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu' on fait réagir avec HX, X désignant un halogène, et dans un solvant choisi parmi les alcanes, les cyclanes, les solvants aromatiques et leurs mélanges, un carboxylate de terre rare ou de gallium, la réaction étant réalisée avec un rapport atomique X/ terre rare ou gallium inférieur à 3.
- 35 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on fait réagir HX sous forme gazeuse.

- 10- Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que X est le chlore.
- 5 11- Composé catalytique, caractérisé en ce qu'il résulte de la réaction du composé d'addition selon l'une des revendications 1 à 7 avec un composé organométallique.
- 10 12- Composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'élément métallique du composé organométallique est l'aluminium, le magnésium ou le lithium.
- 13- Procédé de polymérisation de composés insaturés, caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur un composé selon la revendication 11 ou 12.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2816945

N° d'enregistrement
national

FA 594667
FR 0014863

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		
D,A	US 6 111 082 A (ALAS MICHEL ET AL) 29 août 2000 (2000-08-29) * revendications; exemple 2 * ---	1-13	C01F17/00 C01G15/00 B01J31/22 C07C53/00 C07D307/06
A	EP 0 994 131 A (KOREA KUMHO PETROCHEM CO LTD) 19 avril 2000 (2000-04-19) * le document en entier * ---	1-13	
A	US 5 877 109 A (EBERSTEIN CHRISTOPHER ET AL) 2 mars 1999 (1999-03-02) * le document en entier * ---	1,11,13	
A	US 5 705 705 A (BROWN SCOTT WILLIAM ET AL) 6 janvier 1998 (1998-01-06) * le document en entier * ---	1,11,13	
A	US 5 362 459 A (GREENBERG BERNARD) 8 novembre 1994 (1994-11-08) * le document en entier * -----	8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01F C07F C08F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		10 juillet 2001	Zalm, W
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)