

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 novembre 2017 (23.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/198935 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 61/08 (2006.01) C07C 6/04 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) C08J 11/16 (2006.01)
C09J 165/00 (2006.01)

(FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75014
PARIS (FR). UNIVERSITE DE RENNES 1 [FR/—] ; 2
rue du Thabor, 35065 RENNES Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/051156

(22) Date de dépôt international :

12 mai 2017 (12.05.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1654356 17 mai 2016 (17.05.2016) FR
1659062 27 septembre 2016 (27.09.2016) FR

(72) Inventeurs : MICHAUD, Guillaume ; 8 rue Auguste
Nicolas MARTEL, 60200 COMPIEGNE (FR). SIMON,
Frédéric ; 191 rue du Maréchal Leclerc, 60400 PONT
L'EVEQUE (FR). FOUQUAY, Stéphane ; 6 Parc de
Lyons, 76130 MONT SAINT-AIGNAN (FR). MICHEL,
Xiaolu ; 95 rue de Vern, 35200 RENNES (FR). GUIL-
LAUME, Sophie ; 19 rue Laennec, 35500 VITRE (FR).
CARPENTIER, Jean-François ; 5 allée des Lilas, 35690
ACIGNE (FR).

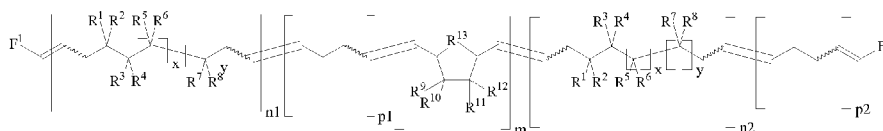
(74) Mandataire : GRANET, Pierre ; 420 rue d'Estienne
d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(71) Déposants : BOSTIK SA [FR/FR] ; 253 avenue du
Président Wilson, 93210 LA PLAINE SAINT-DENIS

(54) Title: HYDROCARBON POLYMERS WITH TWO ALKOXYSILANE END GROUPS AND PROCESSES FOR PREPARING SAME

(54) Titre : POLYMÈRES HYDROCARBONÉS À DEUX GROUPEMENTS TERMINAUX ALCOXYSILANES ET LEURS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

(I)



(57) Abstract: 1) Hydrocarbon polymer comprising two alkoxy-silane end groups of formula (I): in which : - F1 is: (R'O)3-tRtSi-(CH2)g1- and F2 is: -(CH2)d1-SiRt(OR')3-t; or else F1 is: (R'O)3-tRtSi-R''-OOC-(CH2)g2- and F2 is: -(CH2)d2-COO-R''-SiRt(OR')3-t; where t is an integer equal to 0, 1 or 2; g1 and d1 are an integer equal to 1, 2 or 3; g2 and d2 are an integer equal to 0, 1, 2 or 3; R and R' represent a linear alkyl radical; R'' represents a linear alkylene radical; - R1 to R12 represent a hydrogen atom or an alkyl radical comprising from 1 to 14 carbon atoms; - x and y are integers such that the sum x + y is within a range extending from 0 to 2; n1 and n2 are an integer or zero and m is an integer greater than or equal to 0; p1 and p2 are an integer or zero, the sum p1 + p2 of which is not zero and satisfies the equation: p1 + p2 = q x (z + 1) in which q is an integer greater than 0 and z is an integer equal to 1 or 2. 2) Process for preparing this polymer from cyclooctadiene or cyclododecatriene. 3) Process for preparing this polymer from a polybutadiene with a high content of cis-1,4 units. 4) Adhesive composition comprising said polymer and from 0.01 to 3% by weight of a crosslinking catalyst.

(57) Abrégé : 1) Polymère hydrocarboné comprenant deux groupements terminaux alcoxysilanes de formule (I) : dans laquelle : - F1 est : (R'O)3-tRtSi-(CH2)g1- et F2 est : -(CH2)d1-SiRt(OR')3-t; ou bien F1 est : (R'O)3-tRtSi-R''-OOC-(CH2)g2- et F2 est : -(CH2)d2-COO-R''-SiRt(OR')3-t; où t est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2; g1 et d1 sont un nombre entier égal à 1, 2 ou 3; g2 et d2 sont un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3; R et R' représentent un radical alkyle linéaire; R'' représente un radical alkylène linéaire; - R1 à R12 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 14 atomes de carbone; - x et y sont des entiers tels que la somme x + y est comprise dans une fourchette allant de 0 à 2; n1 et n2 sont un nombre entier ou nul et m est un nombre entier supérieur ou égal à 0; p1 et p2 sont un nombre entier ou nul dont la somme p1 + p2 est non nulle et vérifie l'équation : p1 + p2 = q x (z + 1) dans laquelle q est un nombre entier supérieur à 0 et z est un nombre entier égal à 1 ou 2. 2) Procédé de préparation de ce polymère à partir de cyclooctadiène ou cyclododecatriène 3) Procédé de préparation de ce polymère à partir d'un polybutadiène à haute teneur en motif cis-1,4 4) Composition adhésive comprenant ledit polymère et de 0,01 à 3% en poids d'un catalyseur de réticulation.

[Suite sur la page suivante]

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17(ii))*

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

**Polymères hydrocarbonés à deux groupements terminaux alcoxysilanes et
leurs procédés de préparation**

5

La présente invention a pour objet des polymères hydrocarbonés comprenant deux groupements terminaux alcoxysilanes, leur préparation et leur utilisation.

Les polymères modifiés silane (Polymères MS ou MS Polymers pour «
10 Modified Silane Polymers » en anglais) sont connus dans le domaine des adhésifs. Ils sont utilisés pour l'assemblage par collage d'une grande variété d'objets (ou substrats). Ainsi, les compositions à base de polymères MS sont appliquées, en combinaison avec un catalyseur, sous forme d'une couche adhésive sur au moins l'une de deux surfaces appartenant à deux substrats à assembler et destinés à être
15 mis en contact l'un avec l'autre afin de les assembler. Le polymère MS réagit par réticulation en présence d'eau (en provenance du milieu ambiant et/ou des substrats), ce qui conduit à la formation d'un joint adhésif cohésif assurant la solidité de l'assemblage de ces deux substrats. Ce joint adhésif est principalement constitué du polymère MS réticulé en un réseau tridimensionnel formé par les chaînes polymères
20 reliées entre elles par des liaisons de type siloxane. La réticulation peut avoir lieu avant ou après la mise en contact des deux substrats et l'application, le cas échéant, d'une pression au niveau de leur surface de tangence.

Toutefois, les polymères MS doivent le plus souvent être mis en œuvre sous forme de compositions adhésives comprenant d'autres constituants, comme par
25 exemple des résines tackifiantes, un ou plusieurs additifs à effet renforçant, comme par exemple au moins une charge minérale, ou bien un ou plusieurs additifs visant à améliorer le temps de prise (c'est-à-dire le temps au bout duquel la réticulation peut être considérée comme achevée) ou d'autres caractéristiques comme la rhéologie ou les performances mécaniques (élongation, module...).

30 La demande de brevet CA 2242060 décrit la possibilité d'employer une composition de type joint adhésif à base de polymère renfermant au moins une

cycloooléfine, un catalyseur pour la polymérisation par métathèse avec ouverture de chaîne, une charge et un composé qui ne comprend qu'une seule fonction silane.

Il est également connu de préparer des polymères téléchéliques comportant une unité répétitive issue de monomère cyclique tel que par exemple le norbornène.

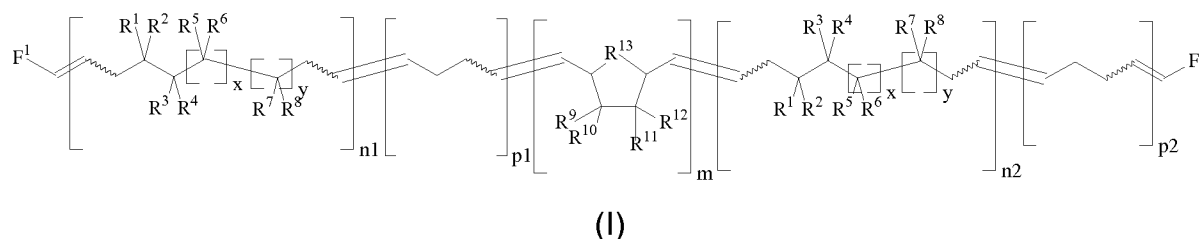
5 Ainsi, la demande de brevet WO 01/04173 décrit la copolymérisation catalytique par ouverture de cycle par métathèse de cycloooléfines branchées comportant la même cycloooléfine. Ladite cycloooléfine est de préférence du norbornène.

10 En outre, la demande de brevet WO 2011/038057 décrit la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse d'anhydrides dicarboxyliques de norbornène et éventuellement d'anhydrides dicarboxyliques de 7-oxanorbornène.

Enfin, la demande de brevet GB 2238791 décrit un procédé de polymérisation de 7-oxanorbornène par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse.

15 La présente invention a pour but de proposer de nouveaux polymères à deux groupements terminaux alcoxysilanes. Ces polymères peuvent conduire, après réticulation, à la formation d'un joint adhésif présentant des propriétés mécaniques améliorées, et notamment une cohésion plus élevée par rapport à ceux de l'état de la technique.

20 Ainsi, la présente invention concerne un polymère hydrocarboné comprenant deux groupements terminaux alcoxysilanes, ledit polymère hydrocarboné ayant la formule (I) :



dans laquelle :

- la liaison est une liaison orientée géométriquement d'un côté ou de l'autre par rapport à la double liaison (cis ou trans) ;

- F¹ est : (R'O)_{3-t}R_tSi-(CH₂)_{g1}- et F² est : -(CH₂)_{d1}-SiR_t(OR')_{3-t} ;

ou bien F_1 est : $(R'O)_{3-t}R_tSi-R''-OOC-(CH_2)_{g2}-$ et F_2 est :

$-(CH_2)_{d2}-COO-R''-SiR_t(OR')_{3-t}$; et :

- t est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;

- g_1 et d_1 , identiques ou différents, représentent un nombre entier égal à 1, 2

5 ou 3 ;

- g_2 et d_2 , identiques ou différents, représentent un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

- R et R', identiques ou différents, représentent un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

10 - R'' est un radical alkylène comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ et R^8 , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ou d'halogène ; ou

- un radical comprenant de 1 à 22 atomes de carbone choisi parmi alkyle,

15 alcényle, alcoxycarbonyle, alcényloxycarbonyle, alkylcarbonyloxy, alcénylcarbonyloxy, la chaîne hydrocarbonée dudit radical pouvant éventuellement être interrompue par au moins un atome d'oxygène ou un atome de soufre ; en outre :

- au moins un des groupes R^1 à R^8 peut former, avec au moins un autre des groupes R^1 à R^8 et avec le ou les atomes de carbone auxquels lesdits groupes
20 sont reliés, un cycle ou hétérocycle hydrocarboné saturé ou insaturé, éventuellement substitué, et comprenant de 3 à 10 chaînons ; et

- au moins une des paires (R^1, R^2) , (R^3, R^4) , (R^5, R^6) et (R^7, R^8) peut former, avec l'atome de carbone auquel ladite paire est reliée, un groupe carbonyle $C=O$ ou un groupe de 2 atomes de carbone reliés par une double liaison : $C=C$, dont
25 l'autre atome de carbone porte 2 substituants choisis parmi un atome d'hydrogène ou un radical C_1-C_4 alkyle ;

- x et y sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris dans une fourchette allant de 0 à 6, la somme $x + y$ étant comprise dans une fourchette allant de 0 à 6 ;

30

- R^9, R^{10}, R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ou d'halogène ; ou

- un radical comprenant de 1 à 22 atomes de carbone et choisi parmi alkyle, alcényle, alcoxycarbonyle, alcényloxycarbonyle, alkylcarbonyloxy, alcénylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyl, la chaîne hydrocarbonée dudit radical pouvant éventuellement être interrompue par au moins un atome d'oxygène ou un atome de soufre ; en outre:

- au moins un des groupes R^9 à R^{12} peut former, avec au moins un autre des groupes R^9 à R^{12} et avec le ou les atomes de carbone auxquels lesdits groupes sont reliés, un cycle ou hétérocycle hydrocarboné saturé ou insaturé, éventuellement substitué, et comprenant de 3 à 10 chaînons; et

- au moins une des paires (R^9 , R^{10}) et (R^{11} , R^{12}) peut former avec l'atome de carbone auquel ladite paire est reliée un groupe de 2 atomes de carbone reliés par une double liaison : $C=C$, dont l'autre atome de carbone porte 2 substituants choisis parmi un atome d'hydrogène ou un radical C_1 - C_4 alkyle ; et

- l'atome de carbone porteur de l'un des groupes de la paire (R^9 , R^{10}) peut être relié à l'atome de carbone porteur de l'un des groupes de la paire (R^{11} , R^{12}) par une double liaison, étant entendu que, conformément aux règles de valence, un seul des groupes de chacune de ces 2 paires est alors présent ;

- R^{13} représente :

- un atome d'oxygène ou de soufre, ou
- un radical divalent $-CH_2-$, $-C(=O)-$ ou $-NR^0-$ dans lequel R^0 est un radical alkyle ou alcényle comprenant de 1 à 22 atomes de carbone ;

- n_1 et n_2 , identiques ou différents, sont chacun un nombre entier ou nul dont la somme est désignée par n ;

- m est un nombre entier supérieur ou égal à 0 ;

- p_1 et p_2 , identiques ou différents, sont chacun un nombre entier ou nul dont la somme $p_1 + p_2$ est non nulle et vérifie l'équation : $p_1 + p_2 = q \times (z + 1)$
dans laquelle :

- q est un nombre entier supérieur à 0 ; et

- z est un nombre entier allant de 1 à 5 ; et

- n_1 , n_2 , m , p_1 et p_2 étant en outre tels que la masse moléculaire moyenne en nombre M_n du polymère de formule (I) est comprise dans une fourchette allant de 400 à 100 000 g/mol et son indice de polymolécularité est compris dans un domaine allant de 1,0 à 3,0.

5 Les divers groupes, radicaux et lettres qui sont compris dans la formule (I) et qui sont définis ci-dessus, conservent tout au long du présent texte, et, en l'absence d'indication contraire, la même définition.

Chacune des doubles liaisons du polymère de formule (I) est orientée géométriquement cis ou trans, de préférence est d'orientation cis. Les isomères géométriques du polymère de formule (I) sont généralement présents en proportions variables, avec le plus souvent une majorité de doubles liaisons orientées cis (Z), et préférentiellement toutes orientées cis (Z). Il est aussi possible selon l'invention d'obtenir un seul des isomères géométriques, selon les conditions réactionnelles et en particulier selon la nature du catalyseur utilisé.

15 Les variantes suivantes du polymère de formule (I), prises individuellement ou en combinaison, sont particulièrement préférées :

- les radicaux R et R' compris dans la définition de F^1 et F^2 représentent un radical alkyle linéaire, comprenant encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone ;

20 - le radical R'' compris dans la définition de F^1 et F^2 représente un radical alkylène linéaire ;

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 1 à 8 ;

25 - les nombres entiers x et y sont compris dans une fourchette allant de 0 à 2, la somme $x + y$ étant comprise dans une fourchette allant de 0 à 2 ;

- x est égal à 1 et y est égal à 1 ;

- R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} représentent un atome d'hydrogène ou un radical dont la partie hydrocarbonée comprend de 1 à 14 atomes de carbone, et encore plus

30 préférentiellement de 1 à 8 ;

- le radical R^0 , compris dans le groupe $-NR^0$ qui est l'une des significations de R^{13} , est un radical linéaire comprenant de 1 à 14 atomes de carbone ;

- z est un nombre entier égal à 1 ou 2 ; et/ou

- la masse moléculaire moyenne en nombre M_n est comprise dans une fourchette allant de 1000 à 50 000 g/mol, et l'indice de polymolécularité est compris dans un domaine allant de 1,4 à 2,0.

5 Selon d'autres variantes plus particulièrement préférées du polymère de formule (I) :

- au plus un des groupes pris parmi (R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8) est un radical C_1 - C_8 alkyle et tous les autres représentent un atome d'hydrogène ;

10 - au plus un des groupes pris parmi (R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12}) est un radical C_1 - C_8 alkoxy-carbonyle et tous les autres représentent un atome d'hydrogène ; et/ou

- R^{13} , représente un radical $-CH_2-$ ou un atome d'oxygène.

La chaîne principale du polymère de formule (I) comprend donc un, deux ou trois motifs de répétition :

- 15
- un premier motif de répétition répété $p_1 + p_2$ fois,
 - un second motif de répétition, optionnel, répété $n_1 + n_2$ fois ; et
 - un troisième motif de répétition, optionnel, répété m fois.

Il est entendu que la répartition desdits motifs sur ladite chaîne principale est statistique, et que le polymère de formule (I) est donc un polymère statistique.

20 Ainsi qu'il apparaît ci-dessus, les groupements terminaux F^1 et F^2 sont généralement symétriques par rapport à la chaîne principale, c'est-à-dire qu'ils se correspondent sensiblement, à l'exception des indices g_1 et g_2 , et d_1 et d_2 .

Par « hétérocycle », on entend un cycle hydrocarboné pouvant comprendre un autre atome que le carbone dans la chaîne du cycle, tel que par exemple les atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote.

25 Par « groupement terminal », on entend un groupement situé à l'une des 2 extrémités de la chaîne principale du polymère, laquelle est constituée par un ou plusieurs motifs de répétition.

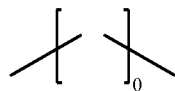
30 L'indice de polymolécularité (également dénommé en anglais polydispersity index ou PDI) est défini comme le rapport M_w / M_n , c'est-à-dire le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids à la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère.

Dans le présent texte, les deux masses moléculaires moyennes M_n et M_w sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, acronyme de « Size Exclusion Chromatography » en anglais) qui est également désignée par les termes de chromatographie par perméation de gel (ou par le sigle anglais correspondant GPC). L'étalonnage mis en œuvre est usuellement un étalonnage PEG (PolyEthylèneGlycol) ou PS (PolyStyrène), de préférence PS.

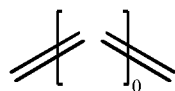
Si $t = 0$, alors il n'y a pas de groupe R dans les groupes F^1 et F^2 de la formule (I) : $(R'O)_{3-t}R_tSi-$ devient $(R'O)_3Si-$.

Si $g_2 = 0$ ou $d_2 = 0$, alors il n'y a pas de radical $-(CH_2)-$ dans les groupes F^1 et F^2 de la formule (I). En d'autres termes, le radical : $-(CH_2)_{g_2}-$ ou $-(CH_2)_{d_2}-$ est remplacé par une simple liaison.

Lorsque un des indices n_1 , n_2 , m , x ou y qui s'applique à un ensemble de deux crochets est égal à zéro, cela signifie qu'il n'y a pas de groupe entre les crochets auxquels cet indice s'applique. Ainsi par exemple le groupement :



représente une simple liaison : $---$, et le groupement :



représente une double liaison : $==$.

Les polymères de formule (I) selon l'invention sont particulièrement homogènes et stables en température. Ils sont de préférence conditionnés et stockés à l'abri de l'humidité.

Ils peuvent former, après une réaction de réticulation en présence d'eau et d'un catalyseur, un joint adhésif résultant de la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si entre les chaînes polymériques.

L'eau mise en œuvre dans la réaction de réticulation est l'eau du milieu ambiant et/ou l'eau apportée par au moins un substrat, généralement l'humidité atmosphérique, correspondant par exemple à une humidité relative de l'air (appelée aussi degré d'hygrométrie) comprise usuellement dans une fourchette de 25 à 65%.

Le joint adhésif formé présente des valeurs de cohésion élevées, en particulier supérieures à 2 MPa. De telles valeurs de cohésion permettent une

utilisation dudit polymère comme adhésif, par exemple comme joint d'étanchéité sur un support usuel (béton, verre, marbre), dans le domaine du bâtiment, ou encore pour le collage de vitrages dans l'industrie automobile et navale.

5 Cette aptitude qu'ont les polymères de formule (I) selon l'invention à réticuler en présence d'humidité est donc particulièrement avantageuse.

Les polymères de formule (I) selon l'invention sont solides ou liquides à température ambiante (i.e. environ 20 °C).

10 Selon une variante préférée du polymère selon l'invention, lorsque m est non nul et que n1 et n2 sont chacun égal à 0 (correspondant à la présence dans la chaîne principale du polymère des 2 seuls motifs de répétition répétés respectivement p1 + p2 fois et m fois), alors le rapport :

$$m / (p1 + p2 + m)$$

est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 %, et, de façon davantage préférée, est égal à environ 50 %.

15 Selon une autre alternative de cette même variante préférée, lorsque m est égal à 0 et que la somme n1 + n2 est non nulle (correspondant à la présence dans la chaîne principale du polymère des 2 seuls motifs de répétition répétés respectivement p1 + p2 fois et n1 + n2 fois), alors au moins un des groupes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ est autre qu'un atome d'hydrogène, et le rapport :

20 $(n1 + n2) / (p1 + p2 + n1 + n2)$

est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 %, et, de façon davantage préférée, est égal à environ 50 %.

25 Selon encore une autre alternative de ladite variante préférée, lorsque m est non nul, que la somme n1 + n2 est non nulle (correspondant à la présence dans la chaîne principale du polymère des 3 motifs de répétition) et que chacun des groupes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ est un atome d'hydrogène, alors le rapport :

$$m / (p1 + p2 + n1 + n2 + m)$$

est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 %, et, de façon davantage préférée, est égal à environ 50 %.

30 Selon encore une dernière alternative de ladite variante préférée, lorsque m est non nul, que la somme n1 + n2 est non nulle (correspondant à la présence dans la chaîne principale du polymère des 3 motifs de répétition) et que au moins un

des groupes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 est autre qu'un atome d'hydrogène, alors le rapport :

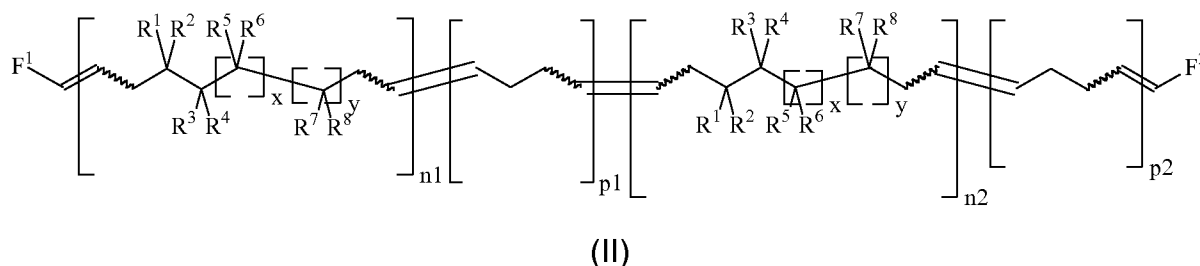
$$(m + n1 + n2) / (p1 + p2 + n1 + n2 + m)$$

est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 %, et, de façon davantage préférée, est égal à environ 50 %.

Conformément aux 4 alternatives de ladite variante préférée, le polymère de formule (I) se présente généralement sous la forme de liquide visqueux, présentant généralement une viscosité Brookfield à 23°C comprise entre 1 mPa.s et 500 Pa.s, de préférence entre 1 et 150 Pa.s et encore plus préférentiellement entre 1 et 50 Pa.s. Il est alors avantageusement facile à mettre en œuvre et peut être combiné à un constituant supplémentaire tel qu'une résine tackifiante ou une charge, pour former une composition adhésive.

Quand le polymère non réticulé selon l'invention est solide à température ambiante, il est généralement thermoplastique (en milieu anhydre), c'est-à-dire déformable et fusible à chaud (i.e. à une température supérieure à la température ambiante). Il peut donc être utilisé en tant qu'adhésif thermofusible et appliqué à chaud sur l'interface de substrats à assembler au niveau de leur surface de tangence. Par solidification à température ambiante, un joint adhésif solidarissant les substrats est ainsi immédiatement créé, donnant alors à l'adhésif des propriétés avantageuses de temps de prise réduit.

Selon un mode de réalisation du polymère de formule (I) selon l'invention, m est égal à 0, le polymère étant de formule (II) suivante :

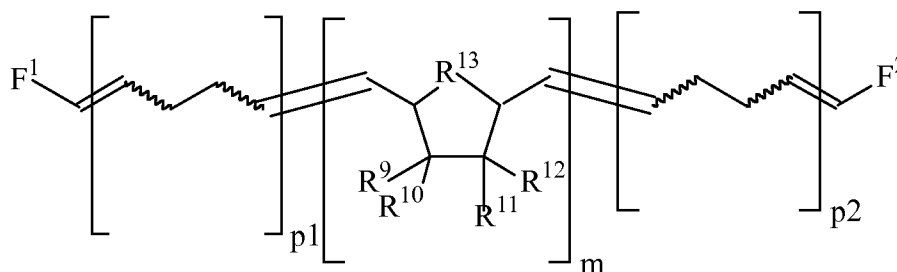


dans laquelle x, y, n1, n2, p1, p2, F1, F2, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8, ont les significations données précédemment.

De façon particulièrement préférée, x est égal à 1 et y est égal à 1.

La formule (II) illustre le cas où la chaîne principale du polymère de formule (I) comprend seulement deux motifs de répétition, répétés respectivement $n_1 + n_2$ et $p_1 + p_2$ fois.

Selon un autre mode de réalisation du polymère de formule (I) selon l'invention, n_1 et n_2 sont chacun égal à 0, le polymère étant de formule (III) suivante :

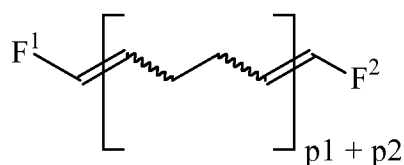


(III)

dans laquelle m , p_1 , p_2 , F^1 , F^2 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} et R^{13} ont les significations données précédemment.

La formule (III) illustre le cas où la chaîne principale du polymère de formule (I) comprend seulement deux motifs de répétition, répétés respectivement $(p_1 + p_2)$ fois et m fois.

Selon encore un autre mode de réalisation du polymère de formule (I) selon l'invention, n_1 , n_2 et m sont chacun égal à 0, le polymère étant de formule (IV) suivante :



(IV)

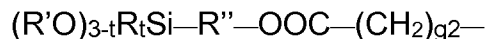
dans laquelle p_1 , p_2 , F^1 , F^2 ont les significations données précédemment.

La formule (IV) illustre le cas où la chaîne principale du polymère de formule (I) comprend un seul motif de répétition, répété $p_1 + p_2$ fois.

S'agissant des groupements terminaux alcoxysilanes du polymère selon l'invention, lorsque F_1 est $(R'O)_{3-t}R_tSi-(CH_2)_{g1}-$ et F_2 est $-(CH_2)_{d1}-SiR_t(OR')_{3-t}$, alors de préférence $g_1 = 1$ ou $d_1 = 1$, et, de façon encore plus préférée : $g_1 = d_1 = 1$.

Dans ce dernier cas, F^1 et F^2 sont chacun : $-CH_2-Si(OCH_3)_3$.

Lorsque (cas appelé « voie diester »), F1 est



et F2 est : $-(CH_2)_{d2}-COO-R''-SiR_t(OR')_{3-t}$, alors de préférence $g2 = 0$ ou $d2 = 0$,
et, de façon encore plus préférée : $g2 = d2 = 0$. Dans ce dernier cas, de façon

5 particulièrement avantageuse F1 et F2 sont chacun : $-COO-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$.

L'invention concerne également un procédé de préparation (P1) d'un polymère hydrocarboné comprenant deux groupements terminaux alcoxysilanes de formule (I) selon l'invention, ledit procédé comprenant au moins une réaction de polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (également dénommée « Ring-

10 Opening Metathesis Polymerization» ou ROMP en anglais), en présence :

(a) d'un catalyseur de métathèse ;

(b) d'un agent de transfert de chaîne (désigné également ci-après par CTA pour « Chain Transfer Agent » en anglais) comprenant 2 groupements alcoxysilane, de formule (B) suivante :

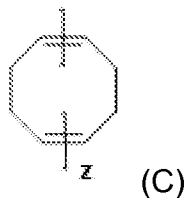


dans laquelle :

- F1 et F2 sont tels que définis précédemment ;

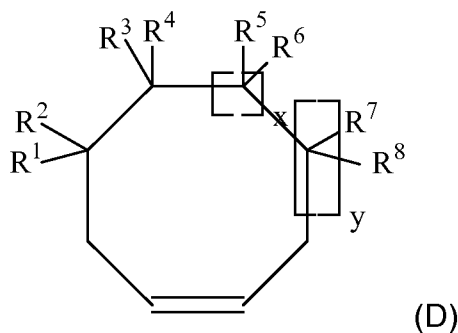
- la liaison  est une liaison orientée géométriquement d'un côté ou de l'autre par rapport à la double liaison (cis ou trans) ;

20 (c) d'un composé de formule (C) suivante :



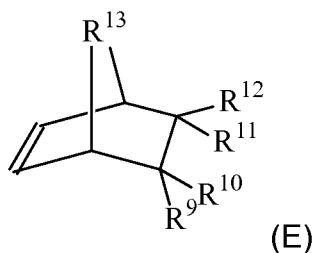
dans laquelle z est tel que défini précédemment ; et

(d) éventuellement d'un composé de formule (D) :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , x et y sont tels que définis précédemment ; et

(e) éventuellement d'un composé de formule (E) :



dans laquelle R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} et R^{13} sont tels que définis précédemment ;

ladite réaction de polymérisation étant en outre mise en œuvre pendant une durée allant de 2 à 24 heures et à une température comprise dans un intervalle de 20 à 60 °C.

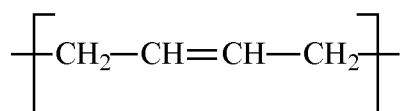
Dans la définition du procédé de préparation donnée ci-dessus, il est bien entendu que l'article indéfini "un", en tant qu'il se rapporte à un réactif ou au catalyseur mis en œuvre ou bien au produit formé, doit s'interpréter comme signifiant "au moins un", c'est-à-dire "un ou plusieurs".

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse est une réaction bien connue de l'homme du métier, qui est mise en œuvre ici en présence d'un composé CTA particulier de formule (B).

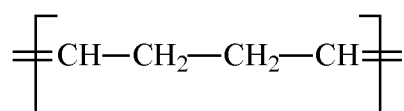
La durée et la température de la réaction dépendent généralement de ses conditions de mise en œuvre notamment de la nature du solvant utilisé, et en particulier du taux de charge catalytique. L'homme du métier est à même de les adapter en fonction des circonstances.

Ainsi, de préférence, la durée de la réaction de polymérisation va de 2 à 10 heures.

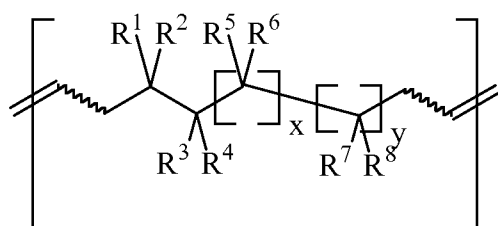
La mise en œuvre du composé de formule (C) dans le procédé (P1) selon l'invention conduit à la présence, dans la chaîne du polymère de formule (I), du motif de répétition qui est répété p_1+p_2 fois, à raison de $z+1$ mole dudit motif, pour la mise en œuvre de 1 mole du composé de formule (C). Ce motif, dit dérivé du butadiène, répond aux 2 formules équivalentes suivantes :



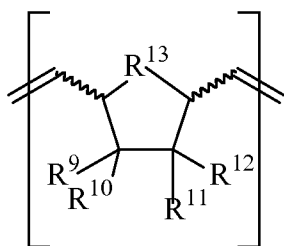
ou



La mise en œuvre optionnelle du composé de formule (D) dans le procédé (P1) selon l'invention conduit à la présence, dans la chaîne du polymère de formule (I), du motif de répétition qui est répété n_1+n_2 fois, à raison de 1 mole dudit motif, pour la mise en œuvre de 1 mole du composé de formule (D). Ce motif, dit dérivé du cyclooctène, répond donc à la formule suivante :



Enfin, la mise en œuvre optionnelle du composé de formule (E) dans le procédé (P1) selon l'invention conduit à la présence, dans la chaîne du polymère de formule (I), du motif de répétition qui est répété m fois, à raison de 1 mole dudit motif, pour la mise en œuvre d'1 mole du composé de formule (E). Ce motif, dit dérivé du norbornène, répond donc à la formule suivante :



De préférence, les quantités molaires du CTA, du composé de formule (C), et éventuellement des composés de formule (D) et/ou (E) qui sont mises en œuvre dans le procédé (P1) sont telles que le rapport r qui est égal au rapport du nombre de moles dudit CTA :

5 - au nombre $N_{(C)}$ de moles du motif dérivé du butadiène, équivalent au nombre de moles du composé de formule (C), si ledit composé est le seul réactif autre que le CTA mis en œuvre dans la réaction, ou

- à la somme de $N_{(C)}$ et du nombre de moles des composés de formule (D) et/ou (E), si les composés de formule (D) et/ou (E) sont également
10 mis en œuvre dans la réaction,

est compris dans un intervalle allant de 0,0010 à 1,0.

De manière encore plus préférée, le rapport r défini ci-dessus est compris dans un intervalle allant de 0,0020 à 0,3.

15 **(a) Catalyseur de métathèse :**

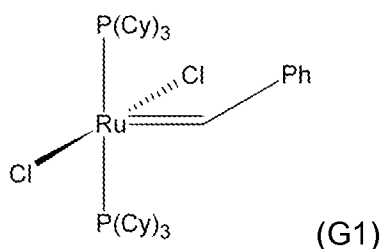
Le catalyseur de métathèse est, de préférence, un catalyseur comprenant du ruthénium, et de façon encore plus préférée un catalyseur de Grubbs,

Un tel catalyseur est généralement un produit du commerce.

Le catalyseur de métathèse est le plus souvent un catalyseur de métal de
20 transition dont notamment un catalyseur comprenant du ruthénium le plus souvent sous forme de complexe(s) du ruthénium tel qu'un complexe ruthénium-carbène.

Par catalyseur de Grubbs, on entend généralement selon l'invention un catalyseur de Grubbs de 1^{ère} ou 2^{ème} génération, mais aussi tout autre catalyseur de type Grubbs (de type ruthénium-carbène) ou Hoveyda-Grubbs accessible à l'homme
25 du métier, tel que par exemple les catalyseurs de Grubbs substitués décrits dans le brevet US 5,849,851.

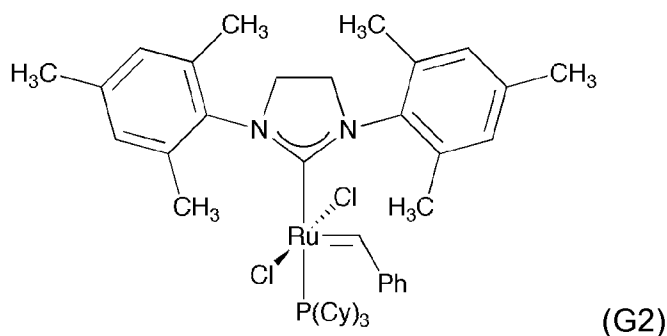
Un catalyseur de Grubbs 1^{ère} génération est généralement de formule (G1) :



dans laquelle Ph est le phényle, Cy est le cyclohexyle, et le groupe $P(Cy)_3$ est un groupe tricyclohexylphosphine.

La dénomination IUPAC de ce composé est : benzylidène-bis(tricyclohexylphosphine) dichlororuthénium (de numéro CAS 172222-30-9). Un tel catalyseur est disponible
5 notamment auprès de la société Aldrich.

Un catalyseur de Grubbs 2^{ème} génération (ou G2) est généralement de formule (G2) :



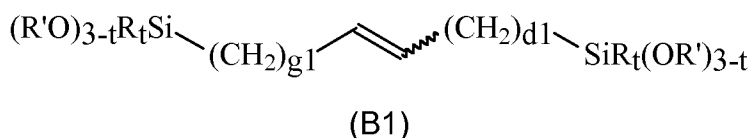
dans laquelle Ph est le phényle et Cy est le cyclohexyle.

10 La dénomination IUPAC de la deuxième génération de ce catalyseur est benzylidène [1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidène] dichloro(tricyclohexylphosphine) ruthénium (de numéro CAS 246047-72-3). Ce catalyseur est également disponible auprès de la société Aldrich.

15 **(b) CTA de formule (B) :**



Selon un premier mode de réalisation, le CTA est de formule suivante (B1) :

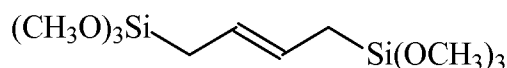


dans laquelle R, R', t, g1, d1 et ont les significations données précédemment.

Ce composé peut être fabriqué selon la procédure décrite dans WO 01/83097 par métathèse croisée de composés mono-insaturés $H_2C=CH-(CH_2)_p-$
25 $SiR_t(OR')_{3-t}$.

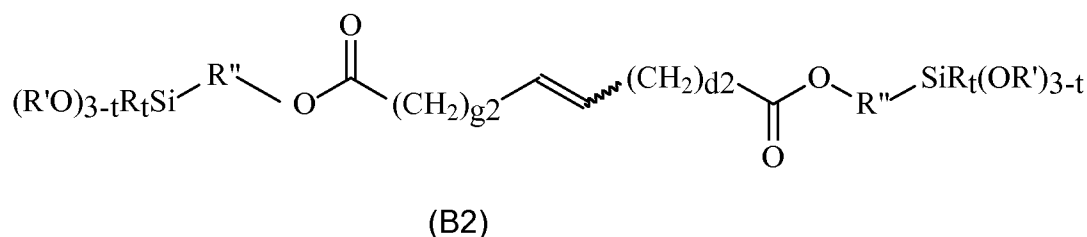
Selon ce mode de réalisation, de préférence $g1 = 1$ ou $d1 = 1$, et, de façon encore plus préférée : $g1 = d1 = 1$.

Selon une variante encore plus avantageuse, t égale 0 et R' est un méthyle. Dans ce dernier cas, F^1 et F^2 sont chacun : $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ et le composé de formule (B1) devient :



Ce composé, qui est le *trans*-1,4-bis(triméthoxysilyl)but-2-ène est dénommé dans la suite du présent texte CTA¹.

10 Selon un deuxième mode de réalisation (appelé « voie ester »), le CTA de formule (B) a la formule suivante (B2) :



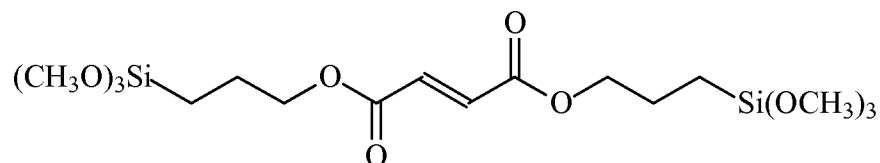
dans laquelle R , R' , R'' , t , $g2$, $d2$ et ~~~~~ ont les significations données précédemment.

15 Ce composé peut être synthétisé par estérification d'un dichlorure d'acide de type $\text{ClC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{g2}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{d2}\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ (préparé lui-même à partir du diacide carboxylique commercial correspondant) avec deux moles d'hydroxysilane.

Selon ce mode de réalisation, de préférence $g2 = 0$ ou $d2 = 0$, et, de façon encore plus préférée : $g2 = d2 = 0$.

20 Selon une variante encore plus avantageuse, t égale 0 et R'' est un radical *n*-propylène : $-(\text{CH}_2)_3-$.

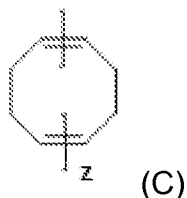
Dans ce dernier cas, F^1 et F^2 sont chacun : $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ et le composé de formule (B2) devient :



25 Ce composé, qui est le bis(propyltriméthoxysilyl)fumarate, est dénommé dans la suite du présent texte CTA².

Selon une variante tout particulièrement préférée de l'invention, le CTA de formule (B) est choisi dans le groupe formé par le *trans*-1,4-bis(triméthoxysilyl)but-2-ène (CTA1) et le bis(propyltriméthoxysilyl)fumarate (CTA2).

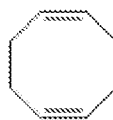
5 **(c) composé de formule (C) :**



Le composé cyclique de formule (C) comprend généralement de 8 à 32 atomes de carbones.

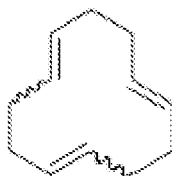
De préférence, il est choisi dans le groupe formé par :

- 10 - le 1,5-cyclooctadiène (désigné ci-après par COD) de formule :



(correspondant à $z = 1$)

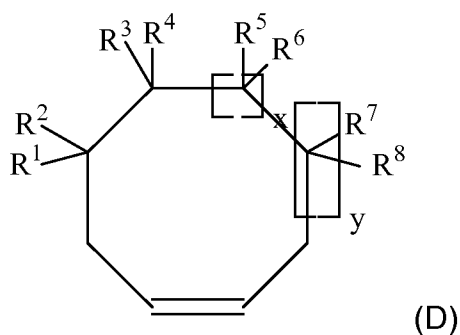
- et le 1,5,9-cyclododecatriène (désigné ci-après par CDT) composé à 12 atomes de carbone de formule :



- 15 (correspondant à $z = 2$)

ces 2 composés étant disponibles commercialement auprès des sociétés Evonik Degussa et Arkema France.

20 **(d) composé de formule (D) :**



Le composé de formule (D) comprend généralement de 6 à 30, de préférence de 6 à 22, atomes de carbone.

5 De préférence :

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 1 à 8 ;

10 - les nombres entiers x et y sont compris dans une fourchette allant de 0 à 2, la somme $x + y$ étant comprise dans une fourchette allant de 0 à 2.

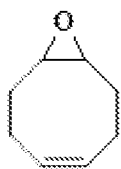
Selon une variante encore davantage préférée :

- x est égal à 1 et y est égal à 1 et/ou
 - au plus un des groupes pris parmi (R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8) est un radical C_1 - C_8 alkyle et tous les autres représentent un atome d'hydrogène.

15 Le composé de formule (D) est notamment choisi parmi :

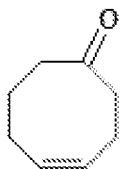
- le cycloheptène, le cyclooctène, le cyclononène, le cyclodécène, le cycloundécène et le cyclododécène.

- le 5-époxy-cyclooctène, de formule :

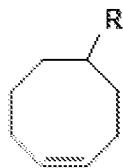


(disponible chez Aldrich),

20 - le 5-oxocyclooctène, de formule :



ou encore parmi un 5-alkyl-cyclooctène, de formule :

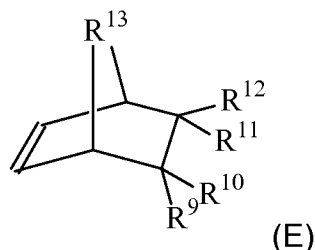


dans laquelle R est un radical alkyle comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence 1 à 14 ; R étant par exemple le radical *n*-hexyle.

5 Les composés correspondant aux 2 dernières formules développées ci-dessus peuvent être préparés par un procédé généralisant le schéma réactionnel de l'exemple 8, notamment en réalisant l'alkylation de l'intermédiaire 2 par un réactif de Grignard approprié.

10 Parmi ces composés, sont tout particulièrement préférés le cyclooctène et le 5-*n*-hexyl-cyclooctène.

(e) composé de formule (E) :



15 Le composé de formule (E) comprend généralement de 6 à 30, de préférence de 6 à 22, atomes de carbone.

De préférence :

- R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alkoxy-carbonyle comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 1 à 8 ;

20 - le radical R^0 , compris dans le groupe $-NR^0$ qui est l'une des significations de R^{13} , est un radical linéaire comprenant de 1 à 14 atomes de carbone.

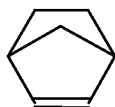
Selon une variante encore davantage préférée :

- au plus un des groupes pris parmi (R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12}) est un radical C_1 - C_8 alkoxy-carbonyle et tous les autres représentent un atome d'hydrogène ; et/ou

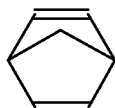
25 - R^{13} , représente un radical $-CH_2-$ ou un atome d'oxygène.

Le composé de formule (E) est notamment choisi parmi :

- le norbornène, de formule suivante :

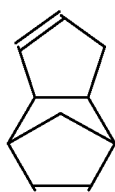


-le norbornadiène, de formule suivante:

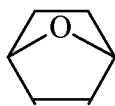


5

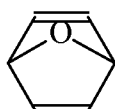
- le dicyclopentadiène, de formule suivante:



- le 7-oxanorbornène, de formule suivante:

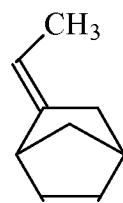


- le 7-oxanorbornadiène, de formule suivante:



10

- le 5-éthylidène-2-norbornène, de formule suivante:

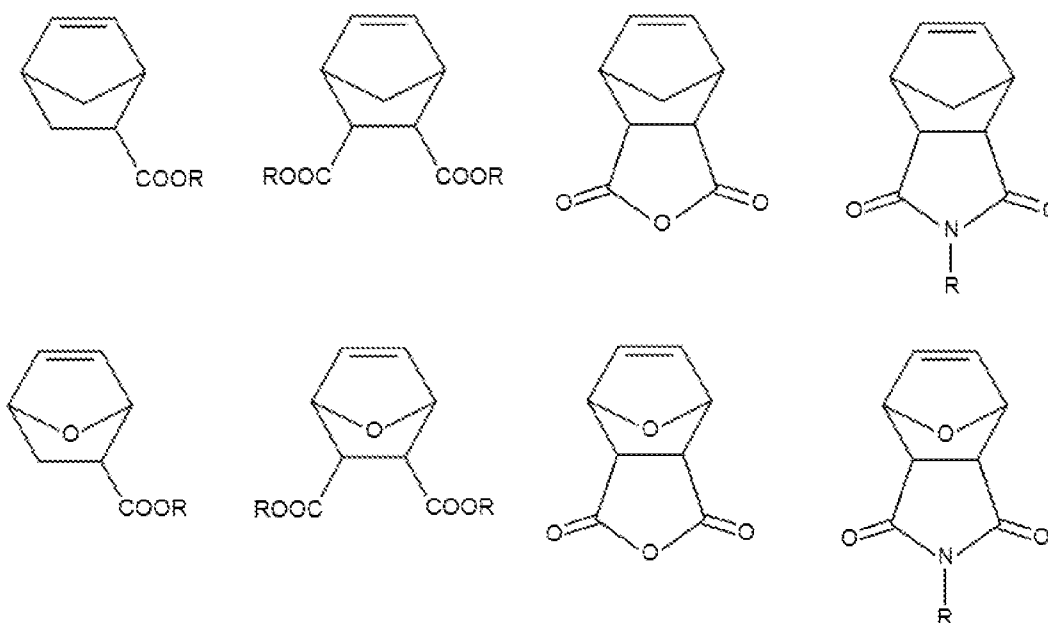


- ou encore, le 5-norbonene-2-methylacetate, de formule suivante:



15

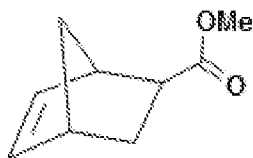
Le composé de formule (E) peut également être choisi parmi les composés de formules suivantes :



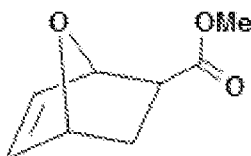
dans lesquelles R est tel que défini précédemment pour le composé de formule (D).

Le composé de formule (E) peut également être choisi dans le groupe formé
 5 par les produits d'addition (ou adducts en anglais) issus de la réaction de Diels-Alder
 utilisant le cyclopentadiène ou le furane comme produit de départ, ainsi que les
 composés dérivés du norbornène tels les norbornènes branchés tels que décrits dans
 WO 2001/04173 (tels que : carboxylate d'isobornyl norbornène, carboxylate de phényl
 norbornène, carboxylate d'éthylhexyle norbornène, carboxylate de phénoxyéthyle
 10 norbornène et alkyl dicarboxymide norbornène, l'alkyl comportant le plus souvent de 3
 à 8 atomes de carbone) et les norbornènes branchés tels que décrits dans
 WO 2011/038057 (anhydrides dicarboxyliques de norbornène et éventuellement
 anhydrides dicarboxyliques de 7-oxanorbornène).

Parmi les différents composés de formule (E) cités, sont tout particulièrement
 15 préférés le norbornène, le 7-oxanorbornène, le 5-norbornene-2-carboxylate de
 méthyle, de formule :



le 5-oxanorbornene-2-carboxylate de méthyle, de formule :

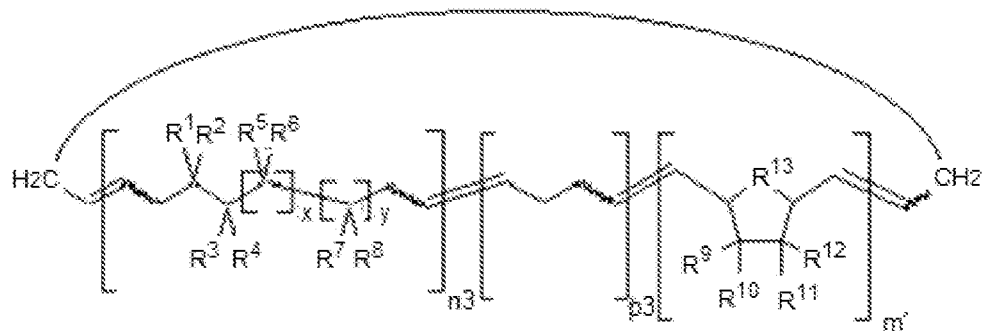


ou encore le dicyclopentadiène.

L'étape de polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ou ROMP pour « Ring-Opening Metathesis Polymerization » en anglais) est mise en œuvre le plus souvent en présence d'au moins un solvant, généralement choisi dans le groupe formé par les solvants aqueux ou organiques typiquement utilisés dans les réactions de polymérisation et qui sont inertes dans les conditions de la polymérisation, tels que les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures chlorés, les éthers, les hydrocarbures aliphatiques, les alcools, l'eau ou leurs mélanges. Un solvant préféré est choisi dans le groupe formé par le benzène, le toluène, le para-xylène, le chlorure de méthylène, le dichloroéthane, le dichlorobenzène, le chlorobenzène, le tétrahydrofurane, le diéther, le pentane, l'hexane, l'heptane, un mélange d'isoparaffines liquides (par exemple l'Isopar[®]), le méthanol, l'éthanol, l'eau ou leurs mélanges. De façon encore plus préférée, le solvant est choisi dans le groupe formé par le benzène, le toluène, le paraxylène, le chlorure de méthylène, le 1,2-dichloroéthane, le dichlorobenzène, le chlorobenzène, le tétrahydrofurane, le diéther, le pentane, l'hexane, l'heptane, le méthanol, l'éthanol ou leurs mélanges. De façon encore plus particulièrement préférée, le solvant est le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le toluène, l'heptane, ou un mélange de toluène et de 1,2-dichloroéthane. La solubilité du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation dépend généralement et principalement du choix du solvant, de la nature et de la proportion des comonomères et de la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère obtenu. Il est aussi possible que la réaction soit mise en œuvre sans solvant.

L'invention concerne également un autre procédé de préparation (P2) d'un polymère hydrocarboné de formule (I) selon l'invention, ledit procédé comprenant :

(i) une étape de formation d'un ou plusieurs (co)oligobutadiène cyclique de formule (F) :



(F)

dans laquelle :

- x, y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² et R¹³ ont les significations données précédemment ;
- la liaison  est une liaison orientée géométriquement d'un côté ou de l'autre par rapport à la double liaison (cis ou trans) ;
- la ligne qui relie les 2 groupes –CH₂– représente une liaison simple ;
- p₃ est un nombre entier non nul ;
- n₃ et m' sont chacun un nombre entier ou nul ;
- n₃, p₃ et m' étant en outre tels que la masse moléculaire moyenne en nombre du composé de formule (F) est comprise entre 162 et 5000 g/mole; ladite étape étant mise en œuvre par chauffage, à une température allant de 30 °C à 80°C, d'un polybutadiène, en présence d'un catalyseur de métathèse, d'un solvant, et:
- éventuellement, d'un composé de formule (D) telle que défini précédemment et,
- éventuellement, d'un composé de formule (E) telle que défini précédemment ; puis

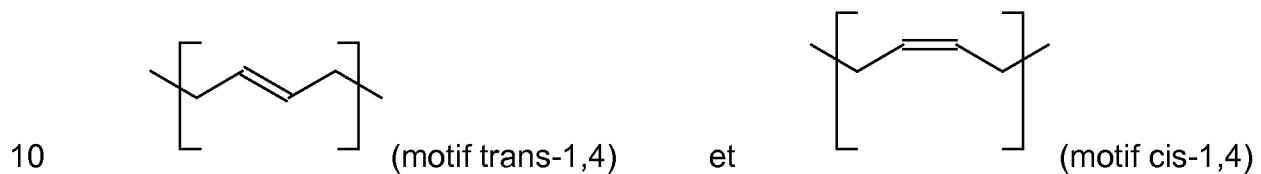
(ii) une étape de polymérisation dudit (co)oligobutadiène cyclique de formule (F) par ouverture de cycle, en présence d'un catalyseur de métathèse, d'un agent de transfert (CTA) de formule (B) tel que défini précédemment, pendant une durée allant de 2 à 24 heures et à une température comprise dans un intervalle de 20 à 60 °C.

Ce procédé permet la préparation du polymère de formule (I) selon l'invention à partir de polybutadiène qui est une matière première avantageuse au plan

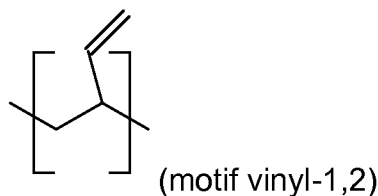
industriel, notamment en raison de sa disponibilité et de ses propriétés en termes d'hygiène et de sécurité industrielles, par exemple sa volatilité.

Etape (i) :

5 Le polybutadiène est, de façon bien connue, généralement obtenu par divers procédés de polymérisation du 1,3 – butadiène, laquelle peut s'effectuer selon une trans-addition-1,4 ou une cis-addition-1,4, résultant en un motif de répétition dans la chaîne du polymère (désigné respectivement par motif trans-1,4 et cis-1,4), qui se présente sous la forme des 2 isomères géométriques de formule respective :



La polymérisation du 1,3 – butadiène peut également s'effectuer selon une addition-1,2, résultant en un motif de répétition dans la chaîne du polymère (désigné par motif vinyl-1,2) qui a pour formule :



15 Ainsi, le polybutadiène comprend généralement dans sa chaîne les 3 motifs de répétition ci-dessus, désignés ci-après de façon générique par "motif dérivé du butadiène". La masse molaire du polybutadiène peut varier de 1000 à 250000 g/mole.

De préférence, la chaîne du polybutadiène mis en œuvre à l'étape (i) comprend moins de 5 % molaire du motif de répétition vinyl-1,2, ledit pourcentage
20 étant exprimé sur la base du nombre total de moles de motifs constitutifs de la chaîne, et encore plus préférentiellement moins de 2 %.

Selon une autre variante, également préférée, la chaîne du polybutadiène mis en œuvre à l'étape (i) comprend de 50 à 98 % molaire de motifs cis-1,4 et au plus 48 % molaire de motifs trans-1,4, lesdits pourcentages étant exprimés sur la base du
25 nombre total de moles de motifs constitutifs de la chaîne. Un tel polybutadiène est souvent désigné sous le terme de polybutadiène à haute teneur en motif cis-1,4 (en

anglais "high cis polybutadiene") et se présente avantageusement sous la forme liquide.

Les pourcentages molaires en motif de répétition vinyl-1,2, en motifs cis-1,4 et en motifs trans-1,4 définis ci-dessus peuvent être déterminés par RMN du ^1H et du ^{13}C .

On peut en citer comme exemple, disponible commercialement, le POLYVEST[®] 130 de la société Evonik, qui est un polybutadiène pour lequel le pourcentage de motif cis-1,4 est d'environ 77 % molaire, le pourcentage de motif trans-1,4 est d'environ 22 % molaire, et le pourcentage de motif vinyl-1,2 est d'environ 1 % molaire.

Le chauffage du polybutadiène à l'étape (i) entraîne une réaction de dépolymérisation de ce dernier et des réactions de cyclisation intramoléculaire, lesquelles conduisent généralement à la formation de plusieurs (co)polybutadiènes cycliques de formule (F), dont la formation et la structure peuvent être caractérisées par des techniques de chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC). La répartition des motifs dérivés du butadiène (répété p3 fois), du cyclooctène (répété n3 fois) et du norbornène (répété m' fois) dans un (co)oligobutadiénecyclique de formule (F) est généralement statistique. Un domaine de masse moléculaire moyenne en nombre de 162 à 2000 g/mole est préféré pour les (co)oligobutadiènes cycliques de formule (F).

Un domaine de température préféré adapté audit chauffage va de 30°C à 60°C.

Le catalyseur de métathèse mis en œuvre dans l'étape (i) peut être choisi parmi les catalyseurs de métathèse (a) décrits précédemment pour le procédé P1. On préfère toutefois un catalyseur Grubbs de formule (G2).

Le solvant utilisé dans l'étape (i) est avantageusement choisi parmi les solvants décrits précédemment pour le procédé P1.

La durée du chauffage de l'étape (i) est adaptée à l'obtention d'un rendement proche de 100 % par rapport à la quantité molaire de polybutadiène mise en œuvre, ainsi que celle des autres réactifs éventuels ; une durée allant de 1 heure à 8 heures, de préférence de 1 à 3 heures, est en général appropriée.

Etape (ii) :

Les (co)oligobutadiènes cycliques de formule (F) obtenus à l'issue de l'étape (i) sont polymérisés, conformément à l'étape (ii), par ouverture de cycle, en présence d'un agent de transfert (CTA) de formule (B) telle que définie précédemment.

La quantité molaire de CTA mise en oeuvre à l'étape (ii) ainsi que la quantité molaire de polybutadiène et, éventuellement, de composés de formule (D) et/ou (E) mise en oeuvre à l'étape (i) sont de préférence telles que le rapport r qui est égal au rapport du nombre de moles dudit CTA :

- au nombre $N_{(BD)}$ de moles de motifs dérivés du butadiène équivalent au nombre de moles du polybutadiène, si ledit polybutadiène est le seul réactif mis en oeuvre dans l'étape (i), ou

- à la somme de $N_{(BD)}$ et du nombre de moles des composés de formule (D) et/ou (E), si les composés de formule (D) et/ou (E) sont également mis en oeuvre dans l'étape (i),

est compris dans un intervalle allant de 0,0010 à 1,0.

De manière encore plus préférée, le rapport r défini ci-dessus est compris dans un intervalle allant de 0,0020 à 0,3.

Le catalyseur de métathèse mis en oeuvre dans l'étape (ii) peut être choisi parmi les catalyseurs de métathèse (a) décrits précédemment pour le procédé P1.

Un solvant peut être utilisé dans ladite étape, et dans ce cas il est choisi parmi les solvants décrits précédemment pour le procédé P1.

L'invention concerne encore une composition adhésive comprenant un polymère selon l'invention et de 0,01 à 3% en poids, de préférence de 0,1 à 1% en poids, d'un catalyseur de réticulation. Le polymère selon l'invention est un polymère de formule (I), (II), (III) ou (IV).

Le catalyseur de réticulation utilisable dans la composition selon l'invention peut être tout catalyseur connu par l'homme du métier pour la condensation de silanols. On peut citer comme exemples de tels catalyseurs :

- des dérivés organiques du titane tel le di(acétylacétonate)-diisopropylate de titane(IV) (disponible commercialement sous la dénomination TYZORR® AA75 auprès de la société Dupont) ;

- des dérivés organiques de l'aluminium tel le chélate d'aluminium disponible commercialement sous la dénomination K-KAT® 5218 auprès de la société King Industries ;

- des dérivés organiques de l'étain tel le dilaurate dibutyle étain (DBTL) ;

5 et

- des amines, telles les 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) et 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN).

On peut également inclure dans la composition selon l'invention des stabilisants UV tels que des amines ou des antioxydants.

10 Les antioxydants peuvent comprendre des antioxydants primaires qui piègent des radicaux libres et qui sont généralement des phénols substitués comme l'Irganox® 1010 de Ciba. Les antioxydants primaires peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres antioxydants tels que des phosphites comme l'Irgafos® 168 de Ciba.

15 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition adhésive selon l'invention est conditionnée dans un emballage étanche à l'air préalablement à son utilisation finale, de façon à la protéger de l'humidité ambiante. Un tel emballage peut avantageusement être formé d'une feuille multicouche qui comprend typiquement au moins une couche d'aluminium et/ou au moins une couche
20 de polyéthylène de haute densité. Par exemple, l'emballage est formé d'une couche de polyéthylène revêtue d'une feuille d'aluminium. Un tel emballage peut en particulier prendre la forme d'une cartouche cylindrique.

L'invention concerne enfin un procédé d'assemblage de deux substrats par collage, comprenant :

25 - l'enduction d'une composition adhésive telle que définie précédemment, sous forme liquide, de préférence sous la forme d'une couche d'épaisseur comprise dans une fourchette de 0,3 à 5 mm, de préférence de 1 à 3 mm, sur au moins l'une des deux surfaces qui appartiennent respectivement aux deux substrats à assembler, et qui sont destinées à être mises en contact l'une avec l'autre selon une surface de
30 tangence ; puis

- la mise en contact effective des deux substrats selon leur surface de tangence.

La composition adhésive sous forme liquide est soit la composition adhésive (naturellement) liquide, soit la composition adhésive fondue. L'homme du métier est à même de procéder de façon à ce que la composition adhésive utilisée soit sous forme liquide au moment de son utilisation.

5 Bien entendu, l'enduction et la mise en contact doivent être effectuées dans un intervalle de temps compatible, comme il est bien connu de l'homme du métier, c'est-à-dire avant que la couche d'adhésif appliquée sur le substrat ne perde sa capacité à fixer par collage ce substrat à un autre substrat. En général, la réticulation du polymère de la composition adhésive, en présence du catalyseur et de l'eau du milieu ambiant et/ou de l'eau apportée par au moins un des substrats, commence à se
10 produire lors de l'enduction, puis continue à se produire lors de l'étape de mise en contact des deux substrats. En pratique, l'eau provient généralement de l'humidité relative de l'air.

Les substrats appropriés sont, par exemple, des substrats inorganiques tels
15 que le verre, les céramiques, le béton, les métaux ou les alliages (comme les alliages d'aluminium, l'acier, les métaux non-ferreux et les métaux galvanisés) ; ou bien des substrats organiques comme le bois, des plastiques comme le PVC, le polycarbonate, le PMMA, le polyéthylène, le polypropylène, les polyesters, les résines époxy ; les substrats en métal et les composites revêtus de peinture (comme dans le domaine
20 automobile).

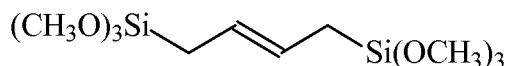
Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention, et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

Les exemples 1 à 9 décrivent la préparation de polymères comprenant 2
25 groupements terminaux triméthoxysilyl, par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse.

Exemple 1 : polymérisation du 1,5-cyclooctadiène (cyclooléfine de formule (C)) en présence de CTA¹, selon le procédé P1 :

30

On utilise du 1,5-cyclooctadiène (dénommé ci-après COD) disponible commercialement et comme agent de transfert de chaîne le CTA¹ :



Le 1,5-cyclooctadiène (10,8 mmol) et du CH_2Cl_2 sec (5 ml) sont introduits dans un ballon de 20 ml dans lequel a également été placé un barreau magnétique d'agitation revêtu de Téflon®. Le ballon et son contenu sont ensuite mis sous argon. La quantité molaire de motif dérivé du butadiène équivalent à la quantité de COD introduite est de 21,6 mmol.

Le composé CTA¹ (0,27 mmol) est ensuite ajouté sous agitation dans le ballon par seringue. Le rapport *r* des réactifs, tel que défini précédemment, est égal à 0,27 mmol divisé par 21,6 mmol, soit 0,0125.

Le ballon est alors immergé dans un bain d'huile à 40°C, puis l'on procède immédiatement à l'ajout, par une canule, du catalyseur G2 défini précédemment (5,4 μmol) en solution dans du CH_2Cl_2 (2 ml).

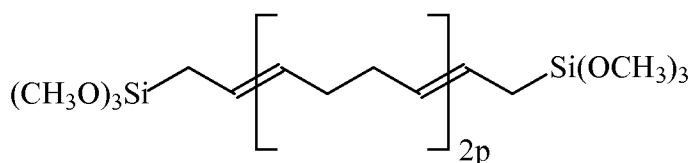
Le mélange réactionnel devient très visqueux en l'espace de 10 minutes. La viscosité décroît ensuite lentement pendant les heures suivantes.

Au bout de 8 heures à compter de l'addition du catalyseur, le produit présent dans le ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Le produit est alors récupéré sous la forme de poudre solide incolore, après précipitation dans le méthanol, filtration et séchage à 20 °C sous vide, avec un rendement supérieur à 90%.

L'analyse RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ du polymère obtenu donne les valeurs suivantes :

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 2.10 (4H*n), 5.43 (2H*n), groupement terminal = 1,78 (4H, m, =CH-**CH**₂-Si-), 3.57 (18H, s, -Si-O-**CH**₃), ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 27,41, 32,72, 131,39, groupement terminal = 14,03 (=CH-**CH**₂-Si-), 54,39 (-Si-O-**CH**₃), 130,45 (CH=**CH**-CH₂-Si-), 135,16 (-**CH**=CH-CH₂-Si-)

Ces valeurs confirment la structure ci-dessous :



Cette structure est bien couverte par la formule (IV) définie précédemment.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n , mesurée par RMN est de 4600 g/mol.

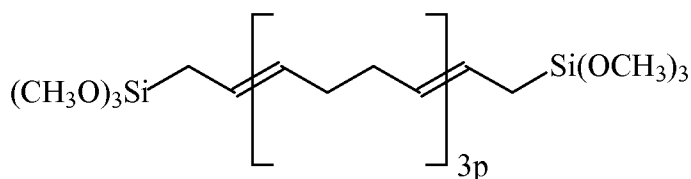
L'indice de polymolécularité égal au rapport M_w/M_n (mesuré par chromatographie d'exclusion stérique avec étalon de polystyrène) est de 1,60.

- 5 **Exemple 2** : polymérisation du 1,5,9-cyclododécatriène (cyclooléfine de formule (C)) en présence de CTA¹, selon le procédé P1 :

On répète l'exemple 1 en remplaçant le COD par le 1,5,9-cyclododécatriène (dénommé CDT) qui est disponible commercialement, par exemple auprès de la
10 société Sigma Aldrich.

La quantité molaire de motif dérivé du butadiène équivalent à la quantité de CDT introduite est de 32,4 mmol. Le rapport r des réactifs, tel que défini précédemment, est égal à 0,27 mmol divisé par 32,4 mmol, soit 0,008.

- 15 On récupère également un polymère sous la forme de poudre solide incolore dont l'analyse RMN $^1H/^13C$ est identique au polymère de l'exemple 1, confirmant ainsi la structure ci-dessous :

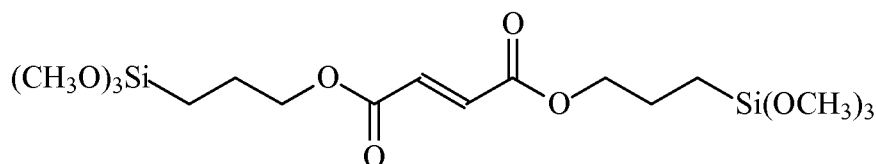


laquelle est également couverte par la formule (IV) définie précédemment.

- 20 La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 6800 g/mol et de 1,80.

- Exemple 3** : polymérisation du 1,5,9-cyclododécatriène en présence de CTA²,
25 selon le procédé P1 :

On répète l'exemple 2 en remplaçant, comme agent de transfert de chaîne, le CTA¹ par CTA² :

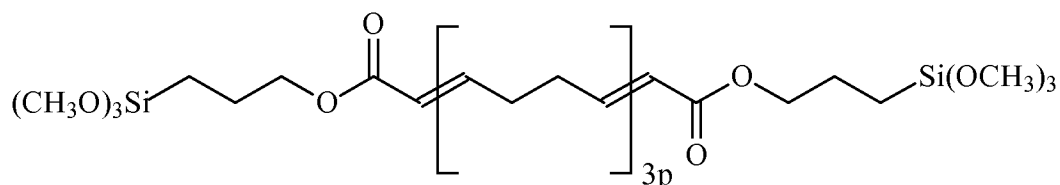


On récupère également un polymère sous la forme de poudre solide incolore dont l'analyse RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ donne les valeurs suivantes :

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 2.10 ($4\text{H}^*\text{n}$), 5.43 (5 $2\text{H}^*\text{n}$), groupement terminal = 0.64 (4H, m, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$), 1.61 (4H, m, $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$), 4,35 (4H, m, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$), 3.57 (18H, s, $-\text{Si-O-CH}_3$), 5.73 (1H, m, $-\text{CH=CH-CO-}$), 5.77 (1H, m, $-\text{CH=CH-CO-}$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 27,41, 32,72, 131,39, groupement terminal = 6.28 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$), 23.17 ($-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$), 50.77 ($-\text{Si-O-CH}_3$), 68,10 ($-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$), 119,89 (CH=CH-CO-), 135,16 ($-\text{CH=CH-CO-}$), 167.07 ($-\text{O-CO-}$).

Ces valeurs confirment la structure ci-dessous :



Cette structure est bien couverte par la formule (IV) définie précédemment.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 6900 g/mol et de 1,80.

Exemple 4 : polymérisation du CDT et du norbornène (cyclooléfine de formule (E)) en présence de CTA^1 , selon le procédé P1 :

On répète l'exemple 1 en remplaçant les 10,8 mmol de COD par un mélange de 5,4 mmol de CDT et de 5,4 mmol de norbornène, de formule :



et disponible auprès de la société Sigma Aldrich.

La quantité molaire de motif dérivé du butadiène équivalent à la quantité de CDT introduite est de 16,2 mmol. Le rapport r des réactifs, tel que défini précédemment, est égal à 0,27 mmol divisé par 16,2 + 5,4 mmol, soit 0,0125.

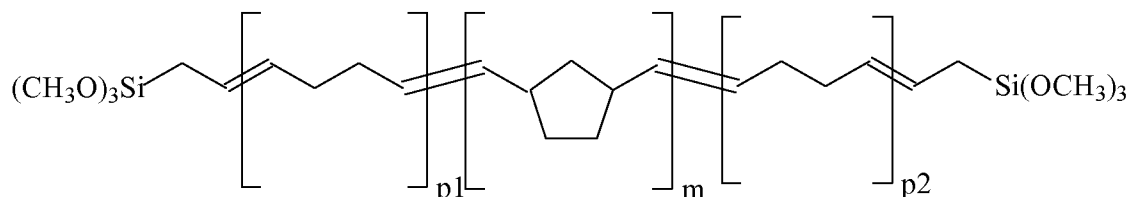
Au bout de 8 h à compter de l'addition du catalyseur, le produit présent dans le ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Le produit est alors récupéré sous la forme d'un liquide à température ambiante, après précipitation dans le méthanol, filtration et séchage à 20 °C sous vide, avec un rendement supérieur à 90%.

L'analyse RMN du polymère obtenu donne les valeurs suivantes :

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) *trans* : 1.08 (2H*n), 1.39 (4H*n), 2,07 (4H*n), 2.47 (2H*n *trans*), 5.24-5,44 (4H*n *trans*), *cis* : 1.82–1.91(6H*n), 2,07 (4H*n), 2.82 (2H*n *cis*), 5.24-5,44 (4H*n *cis*), groupement terminal = 1,78 (4H, m, =CH-**CH**₂-Si-), 3.57 (18H, s, -Si-O-**CH**₃),

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) 27,42, 33,12, 42,10, 43,43, 130.35, 133,12, groupement terminal = 14,03 (=CH-**CH**₂-Si-), 54,39 (-Si-O-**CH**₃), 130,45 (CH=**CH**-CH₂-Si-), 135,16 (-**CH**=CH-CH₂-Si-)

Ces valeurs confirment la structure ci-dessous :

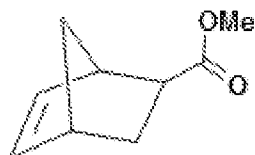


Cette structure est bien couverte par la formule (III) définie précédemment.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 5400 g/mol et de 1,60.

Exemple 5 : polymérisation du CDT et du 5-norbornene-2-carboxylate de méthyle (cyclooléfine de formule (E)) en présence de CTA¹, selon le procédé P1 :

On répète l'exemple 4 en remplaçant le norbornène par le 5-norbornene-2-carboxylate de méthyle, de formule :



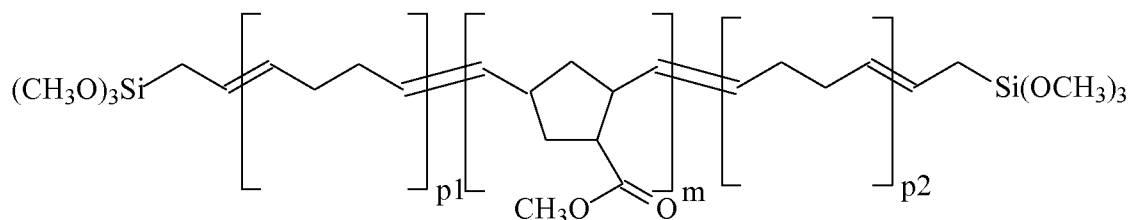
et disponible auprès de la société Sigma Aldrich.

On obtient également un copolymère liquide à température ambiante, dont l'analyse par RMN donne les valeurs suivantes :

5 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 1.08-1,26 ($1\text{H}^*\text{n}$), 1,56-1,99 ($3\text{H}^*\text{n}$), 2,07 ($4\text{H}^*\text{n}$), 2.44-3,02 ($3\text{H}^*\text{n}$), 5.13-5,29 ($4\text{H}^*\text{n}$), groupement terminal = 1,78 (4H, m, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 3.57 (18H, s, $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$),

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition: 27,42, 33,12, 36,17-42,95, 130.35, 133,12, groupement terminal = 14,03 ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 54,39 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$), 130,45 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 135,16 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$)

Ces valeurs confirment la structure :

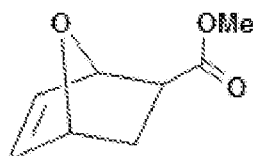


Cette structure est bien couverte par la formule (III) définie précédemment.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 6600 g/mol et de 1,80.

Exemple 6 : polymérisation du CDT et du 5-oxanorbornene-2-carboxylate de méthyle (cyclooléfine de formule (E)) en présence de CTA^1 , selon le procédé P1 :

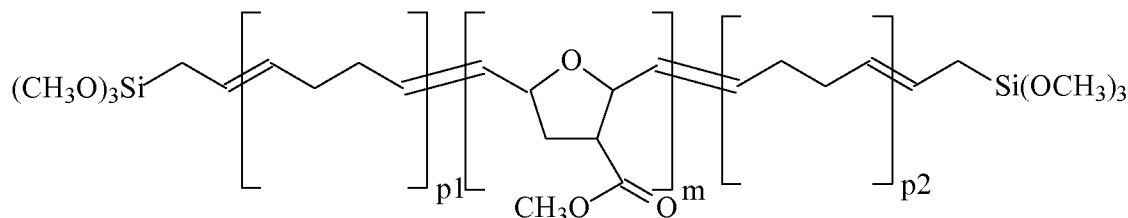
On répète l'exemple 4 en remplaçant le norbornène par le 5-oxanorbornene-2-carboxylate de méthyle, de formule :



et disponible auprès de la société Boc Sciences.

On obtient également un copolymère liquide à température ambiante, dont l'analyse par RMN donne les valeurs suivantes :

Ces valeurs confirment la structure :

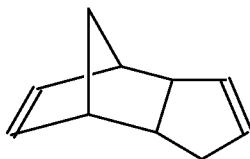


qui est bien couverte par la formule (III) définie précédemment.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 6600 g/mol et de 1,70.

Exemple 7 : polymérisation du CDT et du dicyclopentadiène (cyclooléfine de formule (E)) en présence de CTA¹, selon le procédé P1 :

On répète l'exemple 4 en remplaçant le norbornène par le dicyclopentadiène, de formule :

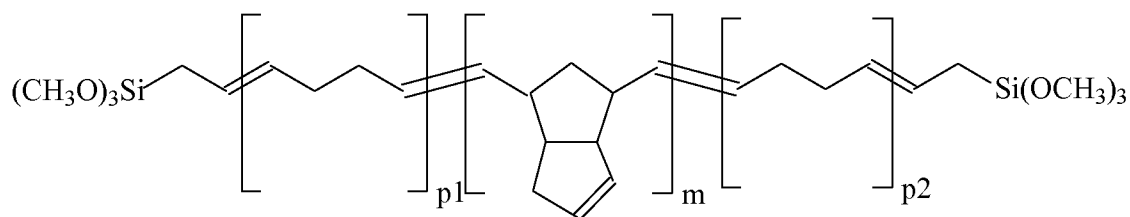


et disponible auprès de la société Sigma Aldrich.

On obtient également un copolymère liquide à température ambiante, dont l'analyse par RMN donne les valeurs suivantes :

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 1,24 (1H*n), 1.59 (1H*n), 2,07 (4H*n), 2,26 (2H*n), 2,62 (1H*n), 2,85 (2H*n), 3,24 (1H*n), 5.36-5,68 (4H*n), groupement terminal = 1,78 (4H, m, =CH-CH₂-Si-), 3.57 (18H, s, -Si-O-CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 27.42, 33.10, 35,12, 38,00, 42,34, 45,98, 47,06, 55,40, 130.48, groupement terminal = 14,03 (=CH-CH₂-Si-), 54,39 (-Si-O-CH₃), 130,45 (CH=CH-CH₂-Si-), 135,16 (-CH=CH-CH₂-Si-).

Ces valeurs confirment la structure :



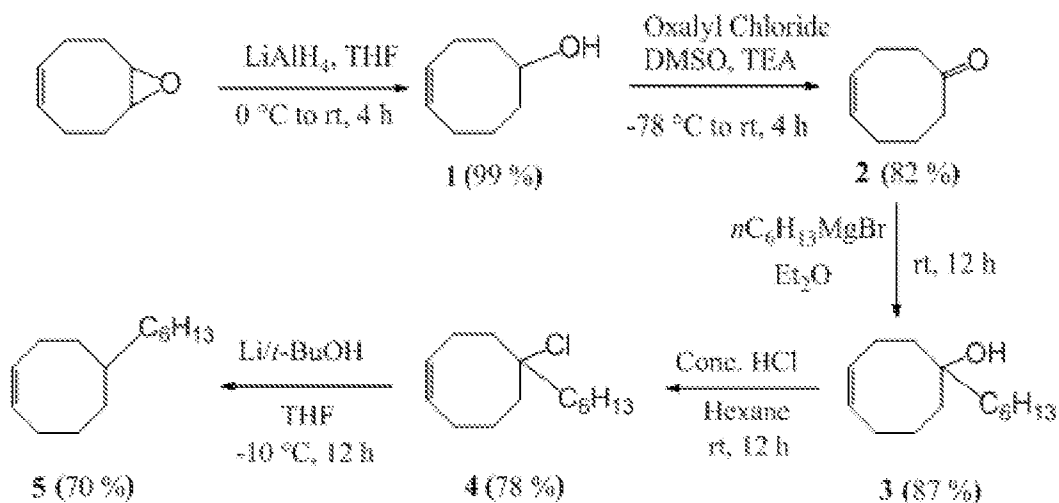
Cette structure est bien couverte par la formule (III) définie précédemment.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 6200 g/mol et de 2,00.

5

Exemple 8 : polymérisation du CDT et du 5-n-hexyl-cyclooctène (cyclooléfine de formule (D)) en présence de CTA¹, selon le procédé P1 :

Le 5-n-hexyl-cyclooctène utilisé dans cet exemple a été synthétisé selon la voie
10 indiquée dans le schéma réactionnel ci-dessous (cf composé n° 5) :



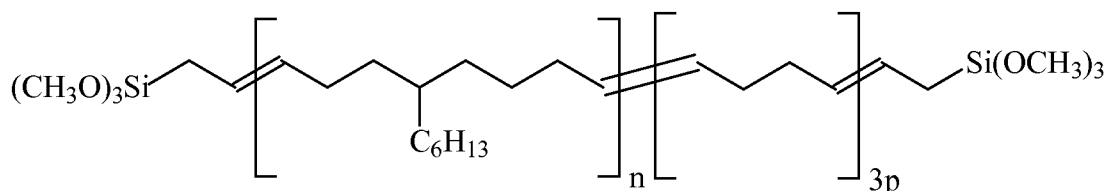
Les matières premières (notamment le 5,6-époxyoctène), réactifs et solvants utilisés lors de ces synthèses sont des produits commerciaux de la société Sigma Aldrich. Il est fait référence pour plus amples précisions à la publication de A. Diallo et al. (Polymer Chemistry, Vol. 5, Issue 7, 7 April 2014, pp 2583-2591), ou encore à la
15 référence Kobayashi et al J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, pp 5794-5797).

On répète l'exemple 4 en remplaçant le norbornène par le 5-n-hexyl-cyclooctène.

On obtient également un copolymère liquide à température ambiante, dont l'analyse par RMN donne les valeurs suivantes :

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 0.83 ($3\text{H}^*\text{n}$), 1.27 ($16\text{H}^*\text{n}$), 2.07 ($4\text{H}^*\text{n}$), 2.17 ($5\text{H}^*\text{n}$), 5.37 ($2\text{H}^*\text{n}$), groupement terminal = 1.78 (4H, m, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 3.57 (18H, s, $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 14.1, 22.7, 27.4, 29.6, 31.8, 32.37, 33.10, 33.8, 40.65, 130.48, groupement terminal = 14.03 ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 54.39 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$), 130.45 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 135.16 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}-$).

Ces valeurs confirment la structure :



qui est bien couverte par la formule (II) définie précédemment.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 7400 g/mol et de 1,80.

Exemple 9 : polymérisation du CDT, du cyclooctène (cyclooléfine de formule (D)), et du norbornène (cyclooléfine de formule (E)) en présence de CTA¹, selon le procédé P1 :

On répète l'exemple 1 en remplaçant les 10,8 mmol de COD par un mélange de 3,6 mmol de CDT, 3,6 mmol de cyclooctène et 3,6 mmol de norbornène.

La quantité molaire de motif dérivé du butadiène équivalent à la quantité de CDT introduite est de 10,8 mmol. Le rapport r des réactifs, tel que défini précédemment, est égal à 0,27 mmol divisé par 10,8 + 3,6 + 3,6, soit 0,015.

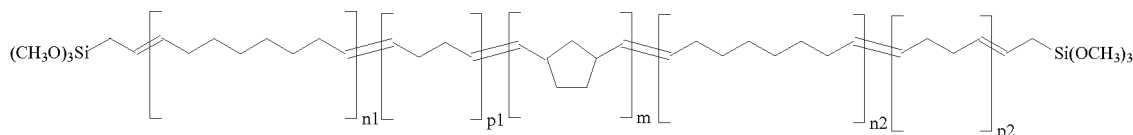
Au bout de 8 h à compter de l'addition du catalyseur, le produit présent dans le ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Le produit est alors récupéré sous la forme d'un liquide à température ambiante, après précipitation dans le méthanol, filtration et séchage à 20 °C sous vide, avec un rendement supérieur à 90%.

L'analyse RMN du polymère obtenu donne les valeurs suivantes :

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition *trans* : 1.08 ($2\text{H}^*\text{n}$), 1.26 ($8\text{H}^*\text{n}$), 1.39 ($4\text{H}^*\text{n}$), 2.00 ($4\text{H}^*\text{n}$), 2.07 ($4\text{H}^*\text{n}$), 2.47 ($2\text{H}^*\text{n}$ *trans*), 5.24-5.44 ($6\text{H}^*\text{n}$ *trans*), *cis* : 1.26 ($8\text{H}^*\text{n}$), 1.82–1.91 ($6\text{H}^*\text{n}$), 2.00 ($4\text{H}^*\text{n}$), 2.07 ($4\text{H}^*\text{n}$), 2.82 ($2\text{H}^*\text{n}$ *cis*),

5.24-5,44 (6H*n *cis*), groupement terminal = 1,78 (4H, m, =CH-**CH**₂-Si-), 3.57 (18H, s, -Si-O-**CH**₃). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 27,42, 28,56, 32, 51, 33,12, 42,10, 43,43, 130,35, 133,12, groupement terminal = 14,03 (=CH-**CH**₂-Si-), 54,39 (-Si-O-**CH**₃), 130,45 (CH=**CH**-CH₂-Si-), 135,16 (-**CH**=CH-CH₂-Si-).

Ces valeurs confirment la structure :



La masse moléculaire moyenne en nombre Mn et l'indice de polydispersité sont, respectivement, de 5200 g/mol et de 1,90.

Exemple 10 : chauffage du polybutadiène, suivi d'une polymérisation par ouverture de cycle en présence de CTA¹, selon le procédé P2 :

étape (i) :

On utilise du polybutadiène commercial dénommé POLYVEST[®] 130 de masse molaire 4600 g/mole.

Ce polybutadiène (0,38 mmol) et du CH₂Cl₂ sec (9 ml) sont introduits dans un ballon de 20 ml dans lequel a également été placé un barreau magnétique d'agitation revêtu de Téflon[®]. Le ballon et son contenu sont ensuite mis sous argon.

La quantité molaire de motif dérivé du butadiène équivalent à la quantité de polybutadiène introduite est de 32,4 mmol.

Puis l'on procède à l'ajout, par une canule, du catalyseur G2 défini précédemment (9,6 μmol) en solution dans du CH₂Cl₂ (2 ml).

Ce mélange est chauffé dans un bain d'huile durant 3 heures à 40°C sous agitation jusqu'à disparition du POLYVEST[®] 130 et formation d'un mélange de composés de formule (F) attestée par chromatographie d'exclusion stérique.

étape (ii) :

On utilise comme agent de transfert de chaîne le CTA¹.

Le composé CTA¹ (0,27 mmol) est ajouté par seringue et sous agitation dans le mélange contenu dans le ballon de l'étape (i) et l'on maintient par chauffage la température de 40°C.

Le rapport r , tel que défini précédemment, est : 0.27/32,4 soit : 0,008

Au bout de 8 heures à compter de l'introduction du CTA¹, le produit présent dans le ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Ce produit est alors récupéré sous la forme de poudre solide incolore, après précipitation dans le méthanol, filtration et séchage à 20 °C sous vide, avec un rendement supérieur à 90%.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 2.10 (4H*n), 5.43 (2H*n), groupement terminal = 1,78 (4H, m, =CH-**CH**₂-Si-), 3.57 (18H, s, -Si-O-**CH**₃), ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, 298 K): δ (ppm) unité de répétition 27,41, 32,72, 131,39, groupement terminal = 14,03 (=CH-**CH**₂-Si-), 54,39 (-Si-O-**CH**₃), 130,45 (CH=**CH**-CH₂-Si-), 135,16 (-**CH**=CH-CH₂-Si-)

Ce produit est identique à celui de l'exemple 2.

Exemple 11 : chauffage du polybutadiène et du norbornène, suivi d'une polymérisation par ouverture de cycle en présence de CTA¹, selon le procédé P2 :

On répète l'exemple 10 en remplaçant dans l'étape (i) les 0.38 mmol de polybutadiène par un mélange de 0,19 mmole de polybutadiène (correspondant à 16,2 mmole de motifs dérivés du butadiène) et 5,4 mmole de norbornène.

Le rapport r des réactifs, tel que défini précédemment, est égal à 0,27 mmol divisé par 16,2 + 5,4 mmol, soit 0,0125.

Au bout de 8 h à compter de l'addition du CTA¹, le produit présent dans le ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Le produit est alors récupéré sous la forme d'un liquide à température ambiante, après précipitation dans le méthanol, filtration et séchage à 20 °C sous vide, avec un rendement supérieur à 90%.

L'analyse RMN du polymère obtenu donne les valeurs suivantes :

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) *trans* : 1.08 (2H*n), 1.39 (4H*n), 2,07 (4H*n), 2.47 (2H*n *trans*), 5.24-5,44 (4H*n *trans*), *cis* : 1.82–1.91(6H*n), 2,07 (4H*n), 2.82 (2H*n *cis*), 5.24-5,44 (4H*n *cis*), groupement terminal = 1,78 (4H, m, =CH-**CH**₂-Si-), 3.57 (18H, s, -Si-O-**CH**₃),

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, 298 K): δ (ppm) 27,42, 33,12, 42,10, 43,43, 130.35, 133,12, groupement terminal = 14,03 (=CH-**CH**₂-Si-), 54,39 (-Si-O-**CH**₃), 130,45 (CH=**CH**-CH₂-Si-), 135,16 (-**CH**=CH-CH₂-Si-)

Ce produit est identique à celui de l'exemple 4.

Exemple 12 : Préparation d'une composition adhésive comprenant le polymère de l'exemple 1

On prépare par simple mélange une composition adhésive constituée de 0,2% en poids d'un catalyseur de réticulation constitué de dinéodécanoate dioctyle d'étain (produit TIB KAT[®] 223 de la société TIB Chemicals), et de 99,8 % de polymère selon l'invention obtenu à l'exemple 1.

Le mélange ainsi obtenu est laissé sous agitation réduite (20 mbar soit 2000 Pa) durant 15 minutes puis conditionné dans une cartouche en aluminium.

La mesure de la résistance et de l'allongement à la rupture par essai de traction est effectuée selon le protocole décrit ci-après.

Le principe de la mesure consiste :

- à étirer dans une machine de traction, dont la mâchoire mobile se déplace à une vitesse constante égale à 100 mm/min, une éprouvette standard constituée de la composition adhésive réticulée, puis
- à enregistrer, au moment où se produit la rupture de l'éprouvette, la contrainte de traction appliquée (exprimée en MPa) ainsi que l'allongement de l'éprouvette (exprimé en %).

L'éprouvette standard est en forme d'haltère, comme illustré dans la norme internationale ISO 37. La partie étroite de l'haltère utilisée a pour longueur 20 mm, pour largeur 4 mm et pour épaisseur 500 µm.

Pour préparer l'haltère, on chauffe à 100 °C la composition conditionnée comme décrit précédemment, puis on extrude sur une feuille A4 de papier siliconé la quantité nécessaire pour former sur celle-ci un film ayant une épaisseur de 300 µm qui est laissé durant 7 jours à 23 °C et 50% d'humidité relative pour réticulation. L'haltère est alors obtenue par simple découpe dans le film réticulé.

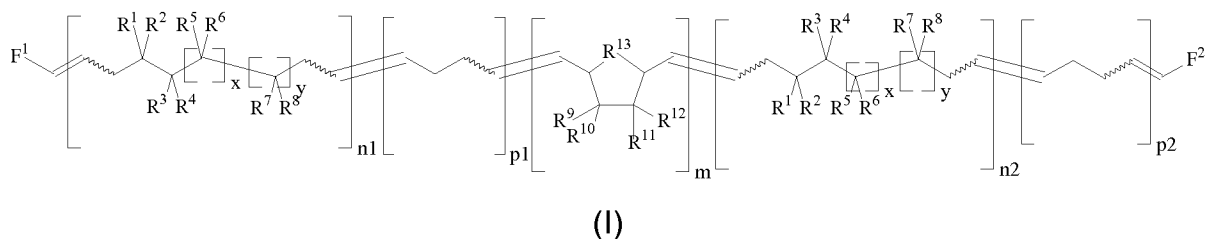
On mesure ainsi pour ladite composition adhésive une contrainte à la rupture supérieure à 0,7 MPa et un allongement à la rupture supérieur à 200%.

Ladite composition adhésive est également soumise à des tests de collage de deux lamelles en bois (chacune de taille 20 mm x 20 mm x 2 mm) pour conduire, après réticulation de sept jours à 23 °C et formation d'un joint adhésif de 1 mm d'épaisseur sur une surface de 12,5 mm X 20 mm, à une contrainte à la rupture supérieure à 2 MPa en rupture adhésive.

5

REVENDICATIONS

- 5 1. Polymère hydrocarboné comprenant deux groupements terminaux alcoxysilanes, ledit polymère hydrocarboné ayant la formule (I) :



- 10 dans laquelle :
- la liaison est une liaison orientée géométriquement d'un côté ou de l'autre par rapport à la double liaison,
 - F¹ est : (R'O)_{3-t}R_tSi-(CH₂)_{g1}- et F² est : -(CH₂)_{d1}-SiR_t(OR')_{3-t} ;
 - ou bien F₁ est : (R'O)_{3-t}R_tSi-R''-OOC-(CH₂)_{g2}- et F₂ est :
- 15 -(CH₂)_{d2}-COO-R''-SiR_t(OR')_{3-t} ; et :
- t est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;
 - g₁ et d₁, identiques ou différents, représentent un nombre entier égal à 1, 2 ou 3 ;
 - g₂ et d₂, identiques ou différents, représentent un nombre entier égal à 0, 1,
 - 20 2 ou 3 ;
 - R et R', identiques ou différents, représentent un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;
 - R'' est un radical alkylène comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- 25 - R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸, identiques ou différents, représentent :
- un atome d'hydrogène ou d'halogène ; ou
 - un radical comprenant de 1 à 22 atomes de carbone choisi parmi alkyle, alcényle, alcoxycarbonyle, alcényloxycarbonyle, alkylcarbonyloxy, alcénylcarbonyloxy, la chaîne hydrocarbonée dudit radical pouvant éventuellement

être interrompue par au moins un atome d'oxygène ou un atome de soufre ; en outre:

- au moins un des groupes R^1 à R^8 peut former, avec au moins un autre des groupes R^1 à R^8 et avec le ou les atomes de carbone auxquels lesdits groupes sont reliés, un cycle ou hétérocycle hydrocarboné saturé ou insaturé, éventuellement substitué, et comprenant de 3 à 10 chaînons; et

- au moins une des paires (R^1, R^2) , (R^3, R^4) , (R^5, R^6) et (R^7, R^8) peut former, avec l'atome de carbone auquel ladite paire est reliée, un groupe carbonyle $C=O$ ou un groupe de 2 atomes de carbone reliés par une double liaison : $C=C$, dont l'autre atome de carbone porte 2 substituants choisis parmi un atome d'hydrogène ou un radical C_1 - C_4 alkyle ;

- x et y sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris dans une fourchette allant de 0 à 6, la somme $x + y$ étant comprise dans une fourchette allant de 0 à 6;

- R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ou d'halogène ; ou

- un radical comprenant de 1 à 22 atomes de carbone et choisi parmi alkyle, alcényle, alcoxycarbonyle, alcényloxycarbonyle, alkylcarbonyloxy, alcénylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyl, la chaîne hydrocarbonée dudit radical pouvant éventuellement être interrompue par au moins un atome d'oxygène ou un atome de soufre ; en outre:

- au moins un des groupes R^9 à R^{12} peut former, avec au moins un autre des groupes R^9 à R^{12} et avec le ou les atomes de carbone auxquels lesdits groupes sont reliés, un cycle ou hétérocycle hydrocarboné saturé ou insaturé, éventuellement substitué, et comprenant de 3 à 10 chaînons; et

- au moins une des paires (R^9, R^{10}) et (R^{11}, R^{12}) peut former avec l'atome de carbone auquel ladite paire est reliée un groupe de 2 atomes de carbone reliés par une double liaison : $C=C$, dont l'autre atome de carbone porte 2 substituants choisis parmi un atome d'hydrogène ou un radical C_1 - C_4 alkyle ; et

- l'atome de carbone porteur de l'un des groupes de la paire (R^9, R^{10}) peut être relié à l'atome de carbone porteur de l'un des groupes de la paire (R^{11}, R^{12})

par une double liaison, étant entendu que, conformément aux règles de valence, un seul des groupes de chacune de ces 2 paires est alors présent ;

- R¹³ représente :

- 5 - un atome d'oxygène ou de soufre, ou
 - un radical divalent -CH₂-, -C(=O)- ou -NR⁰- dans lequel R⁰ est un radical alkyle ou alcényle comprenant de 1 à 22 atomes de carbone ;

- n₁ et n₂, identiques ou différents, sont chacun un nombre entier ou nul ;

- 10 - m est un nombre entier supérieur ou égal à 0 ;

- p₁ et p₂, identiques ou différents, sont chacun un nombre entier ou nul dont la somme p₁ + p₂ est non nulle et vérifie l'équation : $p_1 + p_2 = q \times (z + 1)$

dans laquelle :

- q est un nombre entier supérieur à 0 ; et

- 15 - z est un nombre entier allant de 1 à 5 ; et

- n₁, n₂, m, p₁ et p₂ étant en outre tels que la masse moléculaire moyenne en nombre Mn du polymère de formule (I) est comprise dans une fourchette allant de 400 à 100 000 g/mol et son indice de polymolécularité est compris dans un domaine allant de 1,0 à 3,0.

20

2. Polymère hydrocarboné selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

- les radicaux R et R' représentent un radical alkyle linéaire ;

- le radical R'' représente un radical alkylène linéaire ;

- R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ représentent un atome d'hydrogène ou un

- 25 radical alkyle comprenant de 1 à 14 atomes de carbone ;

- les nombres entiers x et y sont compris dans une fourchette allant de 0 à 2, la somme x + y étant comprise dans une fourchette allant de 0 à 2 ;

- R⁹, R¹⁰, R¹¹ et R¹² représentent un atome d'hydrogène ou un radical dont la partie hydrocarbonée comprend de 1 à 14 atomes de carbone ;

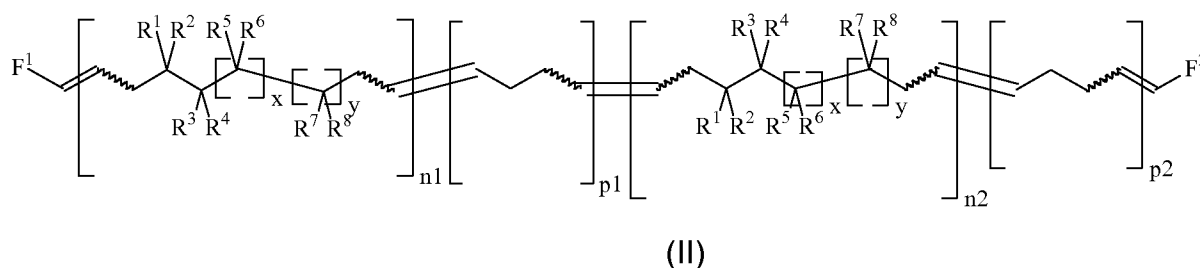
- 30 - le radical R⁰ est un radical linéaire comprenant de 1 à 14 atomes de carbone ;

- z est un nombre entier égal à 1 ou 2.

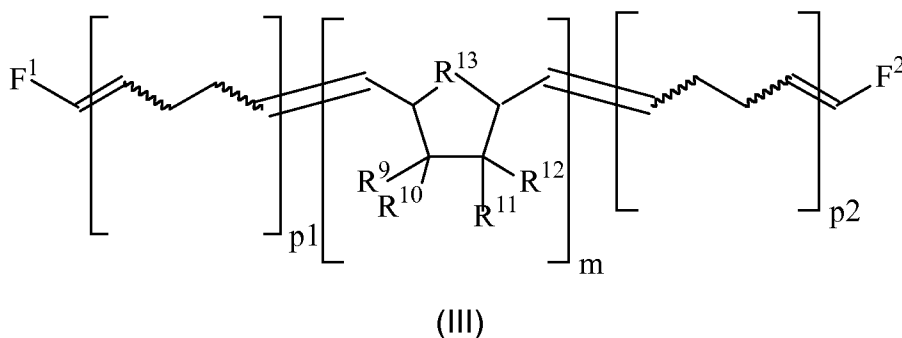
3. Polymère hydrocarboné selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que :

- lorsque m est non nul et que n1 et n2 sont chacun égal à 0, alors le rapport : $m / (p1 + p2 + m)$ est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 % ; ou
- lorsque m est égal à 0 et que la somme $n1 + n2$ est non nulle, alors au moins un des groupes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ et R^8 est autre qu'un atome d'hydrogène, et le rapport : $(n1 + n2) / (p1 + p2 + n1 + n2)$ est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 % ; ou
- lorsque m est non nul, que la somme $n1 + n2$ est non nulle et que chacun des groupes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ et R^8 est un atome d'hydrogène, alors le rapport : $m / (p1 + p2 + n1 + n2 + m)$ est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 % ; ou
- lorsque m est non nul, que la somme $n1 + n2$ est non nulle et que au moins un des groupes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ et R^8 est autre qu'un atome d'hydrogène, alors le rapport : $(m + n1 + n2) / (p1 + p2 + n1 + n2 + m)$ est compris dans l'intervalle allant de 30 à 70 %.

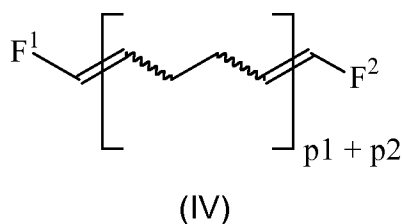
4. Polymère hydrocarboné selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que m est égal à 0, le polymère étant de formule (II) suivante :



5. Polymère hydrocarboné selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que n1 et n2 sont chacun égal à 0, le polymère étant de formule (III) suivante :



6. Polymère hydrocarboné selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que n_1 , n_2 et m sont chacun égal à 0, le polymère étant de formule (IV) suivante :



7. Polymère hydrocarboné selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lorsque F_1 est $(R'O)_{3-t}R_tSi-(CH_2)_{g1}-$ et F_2 est $-(CH_2)_{d1}-SiR_t(OR')_{3-t}$, alors $g_1 = d_1 = 1$.

8. Polymère hydrocarboné selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lorsque F_1 est $(R'O)_{3-t}R_tSi-R''-OOC-(CH_2)_{g2}-$ et F_2 est : $-(CH_2)_{d2}-COO-R''-SiR_t(OR')_{3-t}$, alors $g_2 = d_2 = 0$.

9. Procédé de préparation d'un polymère hydrocarboné tel que défini dans l'une des revendications 1 à 8, comprenant au moins une réaction de polymérisation par ouverture de cycle par métathèse, en présence :

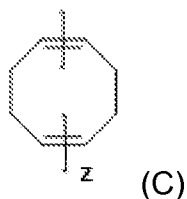
- (a) d'un catalyseur de métathèse ;
 (b) d'un agent de transfert de chaîne (désigné également ci-après par CTA) comprenant 2 groupements alcoxysilane, de formule (B) suivante :



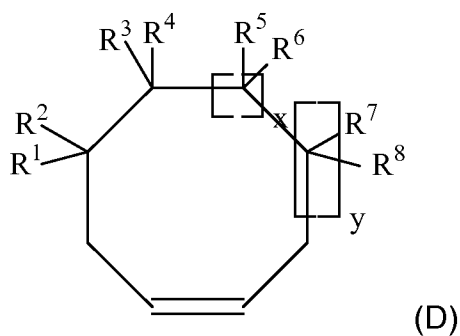
dans laquelle :

- la liaison  est une liaison orientée géométriquement d'un côté ou de l'autre par rapport à la double liaison ;

(c) d'un composé de formule (C) suivante :

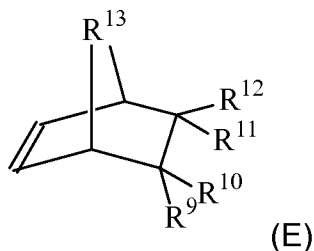


5 (d) éventuellement d'un composé de formule (D) :



; et

(e) éventuellement d'un composé de formule (E) :



10 ladite réaction de polymérisation étant en outre mise en œuvre pendant une durée allant de 2 à 24 heures et à une température comprise dans un intervalle de 20 à 60 °C.

15 **10.** Procédé de préparation selon la revendication 9, caractérisé en ce que les quantités molaires du CTA, du composé de formule (C), et éventuellement des composés de formule (D) et/ou (E) qui sont mises en œuvre sont telles que le rapport r qui est égal au rapport du nombre de moles dudit CTA :

20 - au nombre $N_{(C)}$ de moles du motif dérivé du butadiène, équivalent au nombre de moles du composé de formule (C), si ledit composé est le seul réactif autre que le CTA mis en œuvre dans la réaction, ou

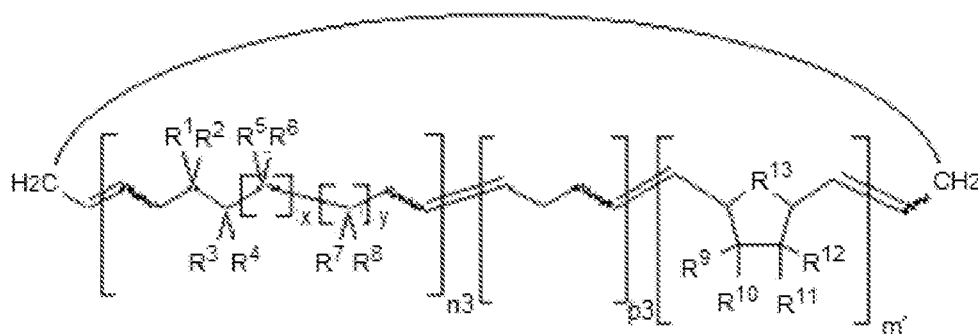
- à la somme de $N_{(C)}$ et du nombre de moles des composés de formule (D) et/ou (E), si les composés de formule (D) et/ou (E) sont également mis en œuvre dans la réaction,

est compris dans un intervalle allant de 0,0010 à 1,0.

5

11. Procédé de préparation d'un polymère hydrocarboné de formule (I) tel que défini dans l'une des revendications 1 à 8, ledit procédé comprenant :

(i) une étape de formation d'un ou plusieurs (co)oligobutadiène cyclique de formule (F) :



10

(F)

dans laquelle :

- la liaison  est une liaison orientée géométriquement d'un côté ou de l'autre par rapport à la double liaison (cis ou trans) ;

15

- la ligne qui relie les 2 groupes $-CH_2-$ représente une liaison simple ;

- p3 est un nombre entier non nul ;

- n3 et m' sont chacun un nombre entier ou nul ;

- n3, p3 et m' étant en outre tels que la masse moléculaire moyenne en nombre du composé de formule (F) est comprise entre 162 et 5000 g/mole;

20

ladite étape étant mise en œuvre par chauffage, à une température allant de 30 °C à 80°C, d'un polybutadiène, en présence d'un catalyseur de métathèse, d'un solvant, et:

- éventuellement, d'un composé de formule (D) tel que défini dans la revendication 9 et,

- éventuellement, d'un composé de formule (E) tel que défini dans la revendication 9; puis

25

(ii) une étape de polymérisation dudit (co)oligobutadiène cyclique de formule (F) par ouverture de cycle, en présence d'un catalyseur de métathèse, d'un agent de transfert (CTA) de formule (B) tel que défini dans la revendication 9, pendant une durée allant de 2 à 24 heures et à une température comprise dans un intervalle de 20 à 60 °C.

12. Procédé de préparation selon la revendication 11, caractérisé en ce que la chaîne du polybutadiène mis en œuvre à l'étape (i) comprend moins de 5 % molaire du motif de répétition vinyl-1,2, ledit pourcentage étant exprimé sur la base du nombre total de moles de motifs constitutifs de la chaîne.

13. Procédé de préparation selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la chaîne du polybutadiène mis en œuvre à l'étape (i) comprend de 50 à 98 % molaire de motifs cis-1,4 et au plus 48 % molaire de motifs trans-1,4, lesdits pourcentages étant exprimés sur la base du nombre total de moles de motifs constitutifs de la chaîne.

14. Procédé de préparation selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la quantité molaire de CTA mise en œuvre à l'étape (ii) ainsi que la quantité molaire de polybutadiène et, éventuellement, de composés de formule (D) et/ou (E)) mise en œuvre à l'étape (i) sont de préférence telles que le rapport r qui est égal au rapport du nombre de moles dudit CTA :

- au nombre $N_{(BD)}$ de moles de motifs dérivés du butadiène équivalent au nombre de moles du polybutadiène, si ledit polybutadiène est le seul réactif mis en œuvre dans l'étape (i), ou

- à la somme de $N_{(BD)}$ et du nombre de moles des composés de formule (D) et/ou (E), si les composés de formule (D) et/ou (E) sont également mis en œuvre dans l'étape (i),

est compris dans un intervalle allant de 0,0010 à 1,0.

15. Composition adhésive comprenant un polymère tel que défini dans l'une des revendications 1 à 8 et de 0,01 à 3% en poids d'un catalyseur de réticulation.

5 **16.** Procédé d'assemblage de deux substrats par collage, comprenant :

- l'enduction d'une composition adhésive telle que définie dans la revendication 15, sous forme liquide sur au moins l'une des deux surfaces qui appartiennent respectivement aux deux substrats à assembler, et qui sont destinées à être mises en contact l'une avec l'autre selon une surface de tangence ; puis

10 - la mise en contact effective des deux substrats selon leur surface de tangence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G61/08 C08G61/12 C09J165/00 C07C6/04 C08J11/16
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09J C08L C09D C08J C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/011404 A1 (BOSTIK SA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 29 January 2015 (2015-01-29) page 12, line 27 - page 13, line 4; claims 1-15; examples 1-4 -----	1-4,7,8, 15,16
X	US 2006/173145 A1 (PAWLOW JAMES H [US] ET AL) 3 August 2006 (2006-08-03) paragraphs [0003] - [0005], [0034], [0039], [0040], [0048], [0053], [0076], [0097] - [0102], [0143]; claims 1,6; examples 2-4 -----	1-16 11-14
Y		
X,P	WO 2016/110653 A1 (BOSTIK SA [FR]) 14 July 2016 (2016-07-14) page 12, line 22 - line 25; examples 1-3 ----- -/-	9,11-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2017

Date of mailing of the international search report

03/08/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meiners, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/051156

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 857 825 A (STRECK R ET AL) 31 December 1974 (1974-12-31) column 1, line 22 - column 2, line 53 column 3, line 36 - column 4, line 17 column 5, line 35 - line 65 column 6, line 66 - column 7, line 7 column 9, line 59 - line 67 claims 1,11-15 examples 13,14; table 5 -----	1-16
X	US 3 929 850 A (STRECK ROLAND ET AL) 30 December 1975 (1975-12-30) column 10, line 10 - line 22; claims 1,5,6,8,11; examples 11,13,14-17 -----	1-16
A	EP 2 963 074 A1 (ZEON CORP [JP]) 6 January 2016 (2016-01-06) paragraphs [0047], [0076]; claims 1,3,6; tables 1,2 -----	1-16
Y	US 6 465 590 B1 (MAUGHON BOB R [US] ET AL) 15 October 2002 (2002-10-15) column 4, line 2 - column 7, line 24; claims 1-4 -----	1-10,15, 16
Y	US 2006/094809 A1 (SIMONE DAVIDE L [US] ET AL) 4 May 2006 (2006-05-04) example 1 -----	1-10,15, 16
Y	WO 2016/058062 A1 (UNIV LEUVEN KATH [BE]) 21 April 2016 (2016-04-21) page 6, line 1 - page 11, line 16 -----	11-14
Y	EMMA THORN-CSÁNYI ET AL: "Quantitative description of the metathesis polymerization/depolymerization equilibrium in the 1,4-polybutadiene system, 1. Influence of feed concentration and temperature", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS., vol. 200, no. 7, 1 July 1999 (1999-07-01), pages 1662-1671, XP055242839, DE ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990701)200:7<166 2::AID-MACP1662>3.0.CO;2-X abstract schéma 1 -----	11-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015011404 A1	29-01-2015	AU 2014294874 A1 CN 105593250 A EP 3024854 A1 FR 3008980 A1 US 2016152765 A1 WO 2015011404 A1	11-02-2016 18-05-2016 01-06-2016 30-01-2015 02-06-2016 29-01-2015
US 2006173145 A1	03-08-2006	NONE	
WO 2016110653 A1	14-07-2016	FR 3031517 A1 WO 2016110653 A1	15-07-2016 14-07-2016
US 3857825 A	31-12-1974	CA 981844 A DE 2157405 A1 FR 2161569 A5 GB 1402128 A IT 973605 B JP S4862898 A JP S5324999 B2 NL 7215601 A US 3857825 A	13-01-1976 24-05-1973 06-07-1973 06-08-1975 10-06-1974 01-09-1973 24-07-1978 22-05-1973 31-12-1974
US 3929850 A	30-12-1975	NONE	
EP 2963074 A1	06-01-2016	CN 105073823 A EP 2963074 A1 JP WO2014133028 A1 US 2016002382 A1 WO 2014133028 A1	18-11-2015 06-01-2016 02-02-2017 07-01-2016 04-09-2014
US 6465590 B1	15-10-2002	US 6465590 B1 US 2002169263 A1 US 2005176906 A1 US 2006178493 A1	15-10-2002 14-11-2002 11-08-2005 10-08-2006
US 2006094809 A1	04-05-2006	US 2006094809 A1 WO 2006049921 A1	04-05-2006 11-05-2006
WO 2016058062 A1	21-04-2016	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051156

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G61/08 C08G61/12 C09J165/00 C07C6/04 C08J11/16 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C09J C08L C09D C08J C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2015/011404 A1 (BOSTIK SA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 29 janvier 2015 (2015-01-29) page 12, ligne 27 - page 13, ligne 4; revendications 1-15; exemples 1-4 -----	1-4,7,8,15,16
X	US 2006/173145 A1 (PAWLOW JAMES H [US] ET AL) 3 août 2006 (2006-08-03) alinéas [0003] - [0005], [0034], [0039], [0040], [0048], [0053], [0076], [0097] - [0102], [0143]; revendications 1,6; exemples 2-4 -----	1-16
Y		11-14
X,P	WO 2016/110653 A1 (BOSTIK SA [FR]) 14 juillet 2016 (2016-07-14) page 12, ligne 22 - ligne 25; exemples 1-3 ----- -/-	9,11-14
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 juillet 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/08/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Meiners, Christian

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 857 825 A (STRECK R ET AL) 31 décembre 1974 (1974-12-31) colonne 1, ligne 22 - colonne 2, ligne 53 colonne 3, ligne 36 - colonne 4, ligne 17 colonne 5, ligne 35 - ligne 65 colonne 6, ligne 66 - colonne 7, ligne 7 colonne 9, ligne 59 - ligne 67 revendications 1,11-15 exemples 13,14; tableau 5 -----	1-16
X	US 3 929 850 A (STRECK ROLAND ET AL) 30 décembre 1975 (1975-12-30) colonne 10, ligne 10 - ligne 22; revendications 1,5,6,8,11; exemples 11,13,14-17 -----	1-16
A	EP 2 963 074 A1 (ZEON CORP [JP]) 6 janvier 2016 (2016-01-06) alinéas [0047], [0076]; revendications 1,3,6; tableaux 1,2 -----	1-16
Y	US 6 465 590 B1 (MAUGHON BOB R [US] ET AL) 15 octobre 2002 (2002-10-15) colonne 4, ligne 2 - colonne 7, ligne 24; revendications 1-4 -----	1-10,15, 16
Y	US 2006/094809 A1 (SIMONE DAVIDE L [US] ET AL) 4 mai 2006 (2006-05-04) exemple 1 -----	1-10,15, 16
Y	WO 2016/058062 A1 (UNIV LEUVEN KATH [BE]) 21 avril 2016 (2016-04-21) page 6, ligne 1 - page 11, ligne 16 -----	11-14
Y	EMMA THORN-CSÁNYI ET AL: "Quantitative description of the metathesis polymerization/depolymerization equilibrium in the 1,4-polybutadiene system, 1. Influence of feed concentration and temperature", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS., vol. 200, no. 7, 1 juillet 1999 (1999-07-01), pages 1662-1671, XP055242839, DE ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990701)200:7<166 2::AID-MACP1662>3.0.CO;2-X abrégé schéma 1 -----	11-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051156

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015011404	A1	29-01-2015	AU 2014294874 A1 CN 105593250 A EP 3024854 A1 FR 3008980 A1 US 2016152765 A1 WO 2015011404 A1	11-02-2016 18-05-2016 01-06-2016 30-01-2015 02-06-2016 29-01-2015
US 2006173145	A1	03-08-2006	AUCUN	
WO 2016110653	A1	14-07-2016	FR 3031517 A1 WO 2016110653 A1	15-07-2016 14-07-2016
US 3857825	A	31-12-1974	CA 981844 A DE 2157405 A1 FR 2161569 A5 GB 1402128 A IT 973605 B JP S4862898 A JP S5324999 B2 NL 7215601 A US 3857825 A	13-01-1976 24-05-1973 06-07-1973 06-08-1975 10-06-1974 01-09-1973 24-07-1978 22-05-1973 31-12-1974
US 3929850	A	30-12-1975	AUCUN	
EP 2963074	A1	06-01-2016	CN 105073823 A EP 2963074 A1 JP WO2014133028 A1 US 2016002382 A1 WO 2014133028 A1	18-11-2015 06-01-2016 02-02-2017 07-01-2016 04-09-2014
US 6465590	B1	15-10-2002	US 6465590 B1 US 2002169263 A1 US 2005176906 A1 US 2006178493 A1	15-10-2002 14-11-2002 11-08-2005 10-08-2006
US 2006094809	A1	04-05-2006	US 2006094809 A1 WO 2006049921 A1	04-05-2006 11-05-2006
WO 2016058062	A1	21-04-2016	AUCUN	