

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/077233 A1

(43) Date de la publication internationale
25 avril 2019 (25.04.2019)

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 295/00 (2006.01) C08F 4/52 (2006.01)
C08F 297/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052523

(22) Date de dépôt international :
11 octobre 2018 (11.10.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17/59835 19 octobre 2017 (19.10.2017) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ÉTABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE, François ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). LAFAQUIERE, Vincent ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, 23 place des Carmes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(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, JO, 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).

Publiée:

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

(54) Title: BLOCK POLYMERS HAVING BOTH DIENIC UNITS AND MONO-OLEFIN UNITS

(54) Titre : POLYMERES BLOCS AYANT A LA FOIS DES UNITÉS DIÉNIQUES ET DES UNITÉS MONOOLÉFINE

(57) Abstract: The present invention relates to a block polymer comprising a first block and a second block, the first block comprising 1,3-diene units, the second block comprising 1,3-diene units and mono-olefin units, the block polymer containing diene units having a 1,4-trans structure, the molar content of the diene units having a 1,4-trans structure in the block polymer being greater than or equal to the molar content of 1,4-cis structure units in the block polymer.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un polymère bloc comprenant un premier bloc et un deuxième bloc, le premier bloc comprenant des unités 1,3-diène, le deuxième bloc comprenant des unités 1,3-diène et des unités monooléfine, le polymère bloc contenant des unités diéniques de structure 1,4 trans, la teneur molaire des unités diéniques de structure 1,4 trans dans le polymère bloc étant supérieure ou égale à la teneur molaire des unités de structure 1,4 cis dans le polymère bloc.



WO 2019/077233 A1

Polymères blocs ayant à la fois des unités diéniques et des unités monooléfine

La présente invention concerne le domaine des polymères blocs ayant à la fois des unités diéniques et des unités monooléfine, c'est-à-dire des unités issues de la polymérisation de diène et de monooléfine.

Il est toujours d'intérêt de développer de nouveaux polymères blocs qui présentent une microstructure originale en vue de toujours proposer des matériaux différents. Or, il n'est pas connu de polymères blocs ayant à la fois des unités diéniques et des unités monooléfines et qui contiennent une teneur molaire d'unités 1,4 trans au moins égale à la teneur molaire d'unités 1,4 cis.

En utilisant un procédé particulier, la Demanderesse a découvert la synthèse d'un nouveau polymère bloc. Ce polymère a une composition particulière, puisqu'un des blocs a une microstructure accessible par polymérisation anionique et un des autres blocs a une microstructure accessible par polymérisation réalisée en présence d'un métallocène.

Ainsi, l'invention concerne un polymère comprenant un premier bloc et un deuxième bloc, le premier bloc comprenant des unités monomères d'un premier 1,3-diène, le deuxième bloc comprenant des unités monomères d'un deuxième 1,3-diène et des unités monomères d'une deuxième oléfine choisie dans le groupe constitué par l'éthylène, les α -monoléfines et leurs mélanges, le polymère bloc contenant des unités diéniques de structure 1,4 trans, la teneur molaire des unités diéniques de structure 1,4 trans dans le polymère bloc étant supérieure ou égale à la teneur molaire des unités 1,4 cis dans le polymère bloc, à condition que si le premier polymère bloc est une chaîne homopolymère du premier 1,3-diène, le polymère bloc présente au moins une Tg inférieure à -50°C ou si le deuxième bloc est une chaîne copolymère d'un 1,3-diène et d'une α -monoléfine aromatique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}'$, Ar' représentant un groupe aromatique, substitué ou non, les unités diéniques de structure 1,4 trans dans le deuxième bloc représentent plus de 80% en mole des unités diéniques de structure 1,4 du deuxième bloc.

I. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

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

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou

obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les monomères.

5 Le polymère bloc conforme à l'invention qui comprend deux blocs est avantageusement un polymère dibloc.

Le polymère bloc a pour caractéristique essentielle d'être formé d'un premier bloc qui comprend des unités monomères d'un premier 1,3-diène.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le premier bloc comprend plus de 0 à 100% en moles d'unités monomères d'un premier 1,3-diène et de 0 à moins de 100% en moles d'unités monomères d'une première α -monoléfine aromatique. Le premier 1,3-diène est préférentiellement le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange. La première α -monooléfine aromatique est une α -monoléfine de formule $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$, Ar représentant un groupe
15 aromatique, substitué ou non. De préférence, le groupe aromatique est un groupe phényle ou un groupe aryle. La première α -monooléfine aromatique est plus préférentiellement le styrène ou un styrène substitué par un ou plusieurs groupes alkyles, encore plus préférentiellement le styrène.

20 Le premier bloc peut donc être un homopolymère du premier 1,3-diène ou un copolymère du premier 1,3-diène et de la première α -monoléfine aromatique. Lorsque le premier bloc est une chaîne homopolymère d'un 1,3-diène, le polymère bloc présente au moins une T_g inférieure à -50°C , de préférence comprise entre -100°C et -50°C . De préférence, le premier bloc du polymère bloc conforme à l'invention est une chaîne atactique.

25 Le premier bloc contient préférentiellement plus de 100 unités monomères du premier 1,3-diène.

30 Le polymère conforme à l'invention a aussi pour autre caractéristique essentielle de contenir des unités diéniques de structure 1,4 trans. La teneur molaire d'unité diénique 1,4 trans dans le polymère bloc est supérieure ou égale à la teneur molaire d'unité diénique 1,4 cis contenu dans le polymère bloc. De préférence, la teneur molaire d'unité 1,4-trans dans le polymère bloc est supérieure à la teneur molaire d'unité 1,4 cis contenu dans le polymère bloc. On entend par unité diénique une unité contenant une double liaison carbone carbone
35 et qui résulte de l'insertion d'un 1,3-diène dans la chaîne polymère en croissance au cours de la réaction de polymérisation. De façon connue, les unités diéniques 1,4 également appelées dans la présente demande unités diéniques de structure 1,4 résultent d'une insertion 1,4 d'un 1,3-diène et peuvent exister sous deux configurations, cis et trans, respectivement dénommées 1,4 cis ou 1,4 trans.

40

Le polymère bloc a également pour autre caractéristique essentielle d'être formé d'un deuxième bloc qui comprend des unités monomères d'un deuxième 1,3-diène et des unités monomères d'une deuxième oléfine.

5 Le deuxième 1,3-diène peut être identique au premier 1,3-diène ou en être différent. Le deuxième 1,3-diène est préférentiellement le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange, plus préférentiellement le 1,3-butadiène. La deuxième oléfine est choisie dans le groupe constitué par l'éthylène, les α -monoléfines et leurs mélanges. L' α -monoléfine peut être aliphatique ou aromatique. L' α -monoléfine aliphatique est un alcène ayant de préférence 3
10 à 18 atomes de carbone tel que le propène, le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène, le 1-hexadécène ou leurs mélanges. L' α -monoléfine aromatique est une α -monoléfine de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}'$, Ar' représentant un groupe aromatique, substitué ou non, de préférence phényle ou aryle. L' α -monoléfine aromatique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}'$ peut être identique à la première α -monoléfine aromatique ou en être différente. Elle est
15 préférentiellement le styrène ou un styrène substitué par un ou plusieurs groupes alkyles, plus préférentiellement le styrène.

Lorsque le deuxième bloc est une chaîne copolymère d'un 1,3-diène et d'une α -monoléfine aromatique, les unités diéniques de structure 1,4 trans dans le deuxième bloc représentent
20 plus de 80% en mole des unités diéniques de structure 1,4 du deuxième bloc.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère bloc comprend des unités diéniques de structure 1,4 trans dans le deuxième bloc qui représentent plus de 80% en mole des unités diéniques de structure 1,4 du deuxième bloc, préférentiellement plus de
25 90% en mole des unités diéniques de structure 1,4 du deuxième bloc.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le deuxième bloc comprend plus de 0 à 50% en moles des unités monomères du deuxième 1,3-diène et de 50 à moins de 100% en moles des unités monomères de la deuxième oléfine.
30

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le deuxième bloc est une chaîne copolymère de 1,3-butadiène et d'éthylène ou une chaîne terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et d'une α -monoléfine, l' α -monoléfine étant préférentiellement le styrène. De préférence, le polymère est un dibloc, le premier bloc étant une chaîne homopolymère de
35 1,3-butadiène ou d'isoprène, le deuxième bloc étant une chaîne copolymère de 1,3-butadiène et d'éthylène ou une chaîne terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et d'une α -monoléfine, l' α -monoléfine étant préférentiellement le styrène. Egalement de manière préférentielle, le polymère est un dibloc, le premier bloc étant une chaîne copolymère de styrène et de 1,3-butadiène, le deuxième bloc étant une chaîne copolymère de 1,3-
40 butadiène et d'éthylène ou une chaîne terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et d'une α -monoléfine, l' α -monoléfine étant préférentiellement le styrène.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polymère bloc contient des unités cycliques à 6 membres qui sont hydrocarbonées et saturées, de préférence des unités 1,2-cyclohexanediyle. Les unités cycliques résultent d'une insertion particulière des monomères éthylène et 1,3-butadiène dans la chaîne polymère, en plus des unités conventionnelles d'éthylène et de 1,3-butadiène, respectivement $-(CH_2-CH_2)-$, $(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ et $(CH_2-CH(C=CH_2))-$. Le mécanisme d'obtention d'une telle microstructure est par exemple décrit dans le document *Macromolecules* 2009, 42, 3774-3779.

10 Dans le polymère bloc conforme à l'invention, le premier bloc et le deuxième bloc sont liés de préférence directement l'un à l'autre. Autrement dit, le premier bloc est lié préférentiellement de façon covalente au deuxième bloc par un rattachement direct d'un atome de carbone d'une unité monomère du premier bloc à un atome de carbone d'une unité monomère du deuxième bloc.

15 Les polymères blocs conformes à l'invention peuvent être préparés par un procédé qui confère la microstructure originale du polymère bloc, notamment la composition de chacun des blocs, la spécificité de rattachement direct des deux blocs et la présence de structures cycliques hydrocarbonées et saturées à 6 membres dans le polymère bloc ou la présence d'unité 1,4 très majoritairement sous la configuration trans.

Le procédé de préparation du polymère bloc comprend une étape a) et une étape b), l'étape a) étant la réaction d'un métallocène de terre rare et d'un polymère anionique vivant d'un premier monomère, l'étape b) étant la polymérisation d'un deuxième monomère en présence du produit de réaction de l'étape a). Le premier monomère est le premier 1,3-diène tel que défini précédemment ou un mélange monomère contenant le premier 1,3-diène et la première α -monoléfine aromatique telle que définie précédemment. Le deuxième monomère est un mélange du deuxième 1,3-diène et de la deuxième oléfine tels que définis précédemment. Le procédé consiste donc à former le deuxième bloc du polymère bloc par polymérisation subséquente après avoir préparé au préalable un polymère anionique vivant. Au terme du procédé, le polymère anionique vivant fait partie intégrante du polymère bloc sous la forme du premier bloc du polymère bloc. Pour la mise en œuvre du procédé, le polymère anionique vivant est utile aux besoins de l'invention en tant qu'agent d'alkylation du métallocène pour activer le métallocène vis-à-vis de la polymérisation du deuxième monomère. L'étape a) est une réaction d'alkylation du métallocène par le polymère anionique vivant. De préférence, le rapport entre le nombre de moles de polymère vivant et le nombre de mole d'atomes de terre rare dans le métallocène varie dans un domaine allant de 0.8 à 1.2.

40 L'agent d'alkylation étant le polymère anionique vivant, l'ajout d'un agent d'alkylation d'une autre nature tel qu'un composé ayant une liaison carbone-métal, notamment C-Al ou C-Mg,

est inutile dans le procédé. En effet, l'ajout d'un tel composé comme par exemple un trialkylaluminium ou un dialkylmagnésium aurait pour conséquence de diminuer le rendement en polymère bloc et de favoriser la présence d'homopolymère. Le milieu de polymérisation du deuxième monomère est dépourvu préférentiellement de composé ayant une liaison C-Al ou C-Mg.

Le polymère anionique vivant est donc obtenu de façon conventionnelle par polymérisation anionique du premier monomère dans un solvant, dit solvant de polymérisation. Le solvant de polymérisation peut être tout solvant hydrocarboné connu pour être utilisé dans la polymérisation de monomères 1,3-diènes et α -monoléfinés aromatiques. De préférence, le solvant de polymérisation est le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou le toluène.

Le solvant de polymérisation du premier monomère peut comprendre un additif pour contrôler la microstructure de la chaîne polymère et la vitesse de la réaction de polymérisation. Cet additif peut être un agent polaire tel qu'un éther ou une amine tertiaire, de préférence une amine tertiaire, de manière plus préférentielle une amine tertiaire dite chélatante comme la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine. L'additif est le plus souvent utilisé en faible quantité, notamment pour limiter les réactions de désactivation des sites propageants de la polymérisation anionique. La quantité d'additif dans le solvant de polymérisation, traditionnellement indexée sur le nombre de liaison carbone-métal dans le milieu de polymérisation, est réglée selon la microstructure souhaitée de la chaîne polymère et dépend donc du pouvoir complexant de l'additif. L'additif, notamment la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine, est préférentiellement utilisé à un taux d'au plus 1 équivalent de liaison carbone-métal, plus préférentiellement à un taux de 0.01 à 0.5 équivalent de liaison carbone-métal.

Le ratio entre la quantité de solvant et la quantité de premier monomère utile à la formation du polymère vivant est choisi par l'homme du métier selon la viscosité souhaitée de la solution polymère vivant. Cette viscosité dépend non seulement de la concentration de la solution polymère, mais aussi de nombreux autres facteurs comme la longueur des chaînes polymères, la nature du contre-ion du polymère vivant, les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères vivantes, le pouvoir complexant du solvant, la température de la solution polymère. Par conséquent, l'homme du métier ajuste la quantité de solvant au cas par cas.

Dans la réaction d'amorçage de la réaction de polymérisation est utilisé un composé connu comme amorceur de la polymérisation anionique des monomères utiles aux besoins de l'invention. De préférence, l'amorceur est un composé qui présente une liaison carbone-métal. L'amorceur est utilisé à un taux choisi en fonction de la longueur de chaîne souhaitée du polymère vivant et peut donc varier dans une large mesure.

De préférence, le polymère vivant est préparé par polymérisation du premier monomère amorcée par un amorceur qui est un composé lithié. A titre d'amorceur lithié, on peut citer les organolithiens, comme les n-butyllithium, le sec-butyllithium et le tert-butyllithium communément utilisés dans la polymérisation anionique des monomères utiles aux besoins de l'invention.

La température de polymérisation pour former le polymère vivant peut varier dans une large mesure. Elle est choisie en fonction notamment de la stabilité de la liaison carbone-métal dans le solvant de polymérisation, des coefficients de vitesse relatifs de la réaction d'amorçage et de la réaction de propagation, de la microstructure visée du polymère vivant. Traditionnellement, elle varie dans un domaine allant de -20 à 100°C, préférentiellement de 20 à 70°C.

Le métallocène utile aux besoins de l'invention dans l'étape a) est un métallocène de terre rare. On rappelle que les terres rares sont des métaux et désignent les éléments scandium, yttrium et les lanthanides dont le numéro atomique varie de 57 à 71. La terre rare est préférentiellement un lanthanide, plus préférentiellement le néodyme (Nd).

De préférence, le métallocène de terre rare comporte le motif de formule (Ia) ou (Ib)

20



Met désignant un atome de métal de terre rare,
 Cp¹ et Cp², identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles, les groupes indényles et les groupes fluorényles, les groupes pouvant être substitués ou non,
 P étant un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp², et comprenant au moins un atome de silicium ou de carbone.

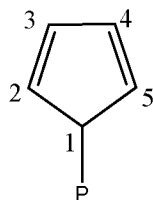
30

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

Dans la présente demande, dans le cas du groupe cyclopentadiényle, la position 2 (ou 5) désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, qu'il soit P¹ ou P², comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

40

5

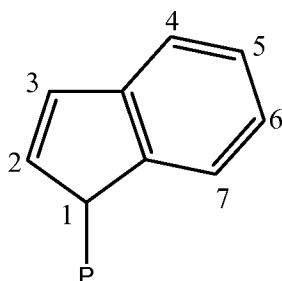


A titre de groupe cyclopentadiényle substitué en position 2 & 5, on peut citer plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiényle.

10

Dans le cas du groupe indényle, la position 2 désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, qu'il soit P¹ ou P², comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

15



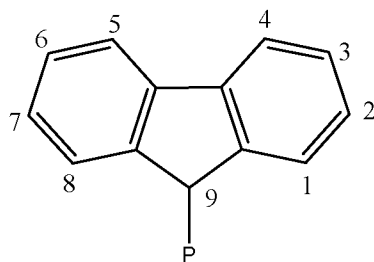
20

A titre de groupes indényles substitués en position 2, on peut citer plus particulièrement le 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle.

25

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

30



35

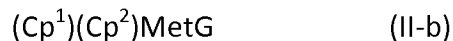
De préférence, Cp¹ et Cp², identiques ou différents, représentent chacun un groupe cyclopentadiényle non substitué, un groupe cyclopentadiényle substitué, un groupe fluorényle non substitué ou un groupe fluorényle substitué. Avantagement, Cp¹ représente un groupe cyclopentadiényle substitué ou non substitué et Cp² représente un

40

groupe fluorényle substitué ou non substitué, de préférence Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle non substitué et Cp^2 représente un groupe fluorényle non substitué.

Dans la formule (I-a), l'atome Met est relié à une molécule de ligand constitué des deux groupes Cp^1 et Cp^2 reliés entre eux par le pont P^1 . De préférence, le symbole P^1 , désigné sous le terme de pont, répond à la formule MR^3R^4 , M représentant un atome de silicium ou de carbone, de préférence un atome de silicium, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, le pont P^1 est de formule SiR^3R^4 , R^3 et R^4 , étant tels que définis précédemment. De manière encore plus préférentielle, P^1 répond à la formule $SiMe_2$.

Le métallocène peut être de formule (II-a) ou (II-b), de préférence de formule (IIa),



15

dans lesquelles

- Met représente un atome de métal de terre rare,
- le symbole G désignant un atome d'halogène choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, ou un groupe comprenant le motif borohydrure (BH_4) ou un motif amidure,
- Cp^1 , Cp^2 et P étant tels que définis précédemment, y compris selon les variantes préférentielles,
- b étant égal à 1 ou 2.

25 Lorsque G désigne un atome d'halogène, G est préférentiellement un atome de chlore.

Avantageusement, dans la formule (II-a) ou (II-b), Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle substitué ou non substitué et Cp^2 représente un groupe fluorényle substitué ou non substitué, de préférence Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle non substitué et Cp^2 représente un groupe fluorényle non substitué.

30

Que le métallocène soit de formule (I-a), (I-b), (II-a) ou (II-b), le symbole Met représente de préférence un atome de lanthanide (Ln) dont le numéro atomique va de 57 à 71, de manière plus préférentielle un atome de néodyme (Nd).

35

Le métallocène est de préférence un métallocène borohydrure de lanthanide ou un métallocène halogénure de lanthanide, notamment un métallocène chlorure de lanthanide. Comme métallocène utile à l'invention, on peut citer les métallocènes de formule (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) ou (X).

40



	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$	(IV)
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$	(V)
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2\text{NdCl}]$	(VI)
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$	(VII)
5	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$	(VIII)
	$\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]_2\}$	(IX)
	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)]$	(X)

Le métallocène peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous
10 la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou
dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme par
exemple cela est décrit dans les demandes WO 2007054223 et WO 2007054224. Le
métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit
dans les documents EP 1 092 731, WO 2007054223 et WO 2007054224, notamment par
15 réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un
sel de terre rare comme un halogénure ou un borohydrure de terre rare, ou un sel d'un
métal du groupe 4 dans un solvant adapté, tel un éther, comme le diéthyléther ou le
tétrahydrofurane ou tout autre solvant connu de l'homme de l'art. Après réaction, le
20 métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de
l'homme de l'art, telles que la filtration ou la précipitation dans un second solvant. Le
métallocène est au final séché et isolé sous forme solide.

Typiquement, le procédé est mis en œuvre par l'ajout du métallocène au milieu de
polymérisation du premier monomère contenant le polymère anionique vivant. Comme les
25 liaisons carbone-métal présentent dans le milieu de polymérisation du premier monomère
sont plutôt sujet à la désactivation en l'absence de monomère à polymériser, l'ajout du
métallocène est de préférence effectué au plus tôt après la synthèse du polymère anionique
vivant. Comme cela est connu de l'homme du métier, les réactions ainsi que la manipulation
des monomères, du métallocène, du polymère anionique vivant, du solvant de
30 polymérisation se font dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte.

La mise en contact du métallocène avec le polymère anionique vivant se fait
préférentiellement à une température proche de la température ambiante (23°C), par
exemple à température ambiante. Cette mise en contact cause l'activation du métallocène
35 par le polymère anionique vivant. En d'autre terme, le métallocène est rendu actif vis-à-vis
de la polymérisation par sa mise en contact avec le polymère anionique vivant.
L'introduction du deuxième monomère dans la solution contenant le métallocène activé
déclenche la polymérisation subséquente du deuxième monomère. La polymérisation est
conduite conformément aux documents EP 1 092 731, WO 2004035639 et WO 2007054224.

Une fois le taux de conversion souhaité atteint de la réaction de polymérisation du deuxième monomère, la réaction de polymérisation est stoppée par un agent de terminaison, comme par exemple un composé ayant un proton acide, tel qu'un alcool. Le polymère bloc peut être récupéré, notamment en le séparant du milieu réactionnel, par exemple en le coagulant dans un solvant provoquant sa coagulation ou en éliminant le solvant de polymérisation et tout monomère résiduel sous pression réduite ou sous l'effet d'un entraînement à la vapeur (opération de stripping).

Le procédé permet de synthétiser les polymères blocs conformes à l'invention avec un haut rendement, typiquement d'au moins 90%, et évite ainsi les étapes de séparation et de purification du polymère bloc. Les hauts rendements en polymères blocs concernent aussi la synthèse de polymères blocs dont chacun des blocs a une masse molaire moyenne en nombre supérieures à 5000 g/mol.

Le procédé conduit donc à des polymères blocs originaux. Comme le premier bloc et le deuxième bloc sont synthétisés par des systèmes de polymérisation différents, le procédé permet de combiner des microstructures accessibles par polymérisation anionique et des microstructures accessibles par polymérisation catalysée en présence d'un métallocène. En particulier, une large gamme de température de transition vitreuse peut être atteinte pour le premier bloc tandis qu'une palette de cristallinité du deuxième bloc est aussi possible. Par ailleurs, la proportion relative des blocs dans le polymère bloc peut varier dans une large mesure. Le premier bloc peut par exemple représenter de 0.1 à 99.9% en masse du polymère bloc.

Si le polymère bloc est avantageusement un polymère dibloc, le polymère bloc conforme à l'invention n'est pas limité à un polymère dibloc et peut comprendre d'autres blocs. En effet, dans le procédé de préparation décrit, l'agent d'alkylation peut résulter lui-même de la polymérisation subséquente de charges monomères différentes et dans ce cas il comporte lui-même plusieurs blocs. Par ailleurs, le procédé permet également l'ajout de charges monomères différentes dans l'étape b) qui peut induire alors la formation de bloc de composition différente du deuxième bloc à la suite du deuxième bloc.

L'invention et ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif.

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

1) Détermination de la température de transition vitreuse des polymères :

La température de transition vitreuse est mesurée au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon la norme ASTM D3418 (1999).

2) Détermination de la température de fusion des polymères :

- 5 La température de fusion est mesurée au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon le mode opératoire suivant : sous atmosphère d'hélium, première montée en température de l'ambiante à 100°C, trempe jusqu'à -150°C, deuxième montée en température de -150°C à 200°C selon une rampe de 20°C/min.
Echantillon porté de 25 à -150°C
- 10 - Isotherme à -150°C pendant 5 minutes
- chauffage de -150 à +200°C ; à 20°C/min
- Isotherme à +200°C pendant 5 minutes
- Refroidissement de +200 à -150°C ; à 20°C/min
- Isotherme à -150°C pendant 5 minutes
- 15 - Chauffage de -150 à +200°C, à 20°C/min

3) Préparation des polymères :

Le toluène et le 1,3-butadiène ont été épurés sur garde d'alumine. Le butyllithium provient de chez Aldrich (1,4 mol.L⁻¹) dans l'hexane et a été utilisé sans purification supplémentaire.

- 20 Les métallocènes [Me₂SiFlu₂Nd(BH₄)₂Li(THF)]₂ et [Me₂SiCpFLuNd(BH₄)₂Li(THF)]₂ ont été préparés selon le protocole décrit dans la demande de brevet FR2893028 et FR 2893029.

Les polymères blocs sont préparés selon le mode opératoire décrit ci-après. Les conditions opératoires propres à chaque synthèse figurent dans les tableaux 1 et 2.

- 25 A une solution d'un premier monomère (M1) dans le toluène (100 mL) préparé dans une bouteille Steinie inertée à l'azote est additionnée une solution de butyllithium à 0,19 mol/L dans le toluène (0,5 ml). Le milieu réactionnel est ensuite agité à 60°C pendant 1h30 sauf indication contraire. Après ce temps écoulé, temps pendant lequel a lieu la polymérisation de M1, la solution de polymère anionique vivant obtenue est ensuite
- 30 transvasée à l'aide d'une canule dans une bouteille Steinie inertée à l'argon et contenant le métallocène (1 ou 2). Le mélange réactionnel est agité pendant 5 minutes à température ambiante jusqu'à ce que l'ensemble du métallocène soit alkylé et passe en solution. Le deuxième monomère (M2) est ensuite introduit selon une quantité de 1 g dans le milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est agité pendant 2h à 60°C. Au terme de
- 35 la réaction, le milieu réactionnel est dépressurisé et 1mL d'éthanol est ajouté pour stopper la réaction de polymérisation. 0,2 ml d'une solution de Santoflex 13 dans le toluène (100g/L) sont ajoutés et la solution de polymère est placée sous vide partiel et balayage d'azote pendant 24h à 60°C.
- 40 Le métallocène 1 est [Me₂SiFlu₂Nd(BH₄)₂Li(THF)]₂ ; le métallocène 2 est [Me₂SiCpFLuNd(BH₄)₂Li(THF)]₂.

Le deuxième monomère (M2) est l'éthylène (E) ou un mélange (E/B) de 80% en mole d'éthylène et 20% en mole de 1,3-butadiène.

- 5 Deux séries d'essais, série 1 et 2, sont conduits selon le monomère M1 utilisé pour la synthèse du premier bloc et selon la microstructure du premier bloc. Les conditions de synthèse du premier bloc figurent dans le tableau 1 pour chacune des séries. Le tableau 1 indique également la température de transition vitreuse (« Tg polymère 1^{er} bloc ») d'un polymère obtenu dans les mêmes conditions opératoires que la synthèse du premier bloc
- 10 du polymère bloc pour chaque série.

Les conditions de synthèse du deuxième bloc figurent dans le tableau 2.

- Dans une même série d'essais, les conditions de synthèse du deuxième bloc diffèrent d'un essai à l'autre et sont indiquées dans le tableau 2. Chaque essai est numéroté avec une
- 15 référence faite à la série à laquelle il appartient. Par exemple, l'essai 1-1 est l'essai n°1 de la série 1, ce qui signifie que les conditions de synthèse du premier bloc sont celles de la série 1 indiquées dans le tableau 1 et que les conditions de synthèse du deuxième bloc qui sont propres à cet essai n°1 de la série 1 sont décrites dans le tableau 2.

- 20 Pour l'essai 1-1, le temps d'agitation à 60°C pendant lequel a lieu la polymérisation de M1 est de 1h10 au lieu de 1h30.

Les caractéristiques des polymères blocs résultant des essais figurent aussi dans le tableau 2.

- 25 Dans le tableau 2, l'écriture (X1)-(X2) équivaut à la dénomination poly(X1-b-X2) : (X1) et (X2) désignant des polymères blocs résultant de la polymérisation respective d'un monomère X1 et d'un monomère X2, alors que l'écriture (X1X2) désigne un copolymère statistique de X1 et de X2. B est utilisé pour le monomère 1,3-butadiène ; I pour isoprène, S pour styrène, E pour éthylène.

- 30 Pour illustrer cette convention d'écriture, suivent ci-après quelques exemples :

(B)-(EB) est utilisé pour désigner un polymère bloc dont le premier bloc est un polybutadiène (B) et le deuxième bloc est un copolymère statistique de 1,3-butadiène et d'éthylène (EB).

- (B)-(EB)-(E) désigne un polymère bloc dont le premier bloc est un polybutadiène (B), le
- 35 deuxième bloc est formé de deux blocs, l'un est un copolymère statistique de 1,3-butadiène et d'éthylène (EB) et l'autre un polyéthylène (E).

Tableau 1

	Série 1	Série 2
M1	1,3-butadiène 1,4 mL	Isoprène 1.5 mL
BuLi	0,50 mL (95 µmol)	0.50 mL (95 µmol)
« Tg polymère 1 ^{er} bloc »	-94°C	-62°C

Tableau 2

Série-essai	Métallocène (90 µmol)	M2	Polymère bloc	% 1 ^{er} bloc (en masse)	Tg 1 ^{er} bloc	Tg 2 ^{ème} bloc	Tf 2 ^{ème} bloc
1-1	1	E	(B)-(EB)-(E)	39	-92°C	-37°C	121°C
1-2	1	E/B	(B)-(EB)	50	-92°C	-37°C	Phénomène endothermique étalé de -35°C à -20°C
1-3	2	E/B	(B)-(EB)	55	-92°C	-21°C	52-120°C
2-1	1	E/B	(I)-(EB)	49	-62°C	-44°C	Phénomène endothermique étalé de -35°C à -20°C -

REVENDEICATIONS

- 5 1. Polymère bloc comprenant un premier bloc et un deuxième bloc, le premier bloc
comprenant des unités monomères d'un premier 1,3-diène, le deuxième bloc
comprenant des unités monomères d'un deuxième 1,3-diène et des unités monomères
d'une deuxième oléfine choisie dans le groupe constitué par l'éthylène, les α -
monoléfinés et leurs mélanges, le polymère bloc contenant des unités diéniques de
10 structure 1,4 trans, la teneur molaire des unités diéniques de structure 1,4 trans dans le
polymère bloc étant supérieure ou égale à la teneur molaire des unités de structure 1,4
cis dans le polymère bloc,
à condition que si le premier polymère bloc est une chaîne homopolymère du premier
1,3-diène, le polymère bloc présente au moins une Tg inférieure à -50°C ou si le
15 deuxième bloc est une chaîne copolymère d'un 1,3-diène et d'une α -monoléfine
aromatique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}'$, Ar' représentant un groupe aromatique, substitué
ou non, les unités diéniques de structure 1,4 trans dans le deuxième bloc représentent
plus de 80% en mole des unités diéniques de structure 1,4 du deuxième bloc.
- 20 2. Polymère bloc selon la revendication 1 dans lequel la teneur molaire des unités
diéniques de structure 1,4 trans dans le polymère bloc est supérieure à la teneur molaire
des unités de structure 1,4 cis dans le polymère bloc.
3. Polymère bloc selon la revendication 1 ou 2, lequel polymère bloc est un dibloc.
- 25 4. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le premier
bloc comprend plus de 0 à 100% en moles d'unités monomères du premier 1,3-diène et
de 0 à moins de 100% en moles d'unités monomères d'une première α -monoléfine
aromatique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}$, Ar représentant un groupe aromatique, substitué ou
non.
- 30 5. Polymère bloc selon la revendication 4 dans lequel le premier bloc est une chaîne
homopolymère du premier 1,3-diène ou une chaîne copolymère du premier 1,3-diène et
de la première α -monoléfine aromatique.
- 35 6. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 4 à 5 dans lequel la première
 α -monoléfine aromatique est le styrène.
7. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le premier
1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange.
- 40

8. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le premier bloc contient plus de 100 unités monomères du premier 1,3-diène.
9. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le premier bloc est une chaîne atactique.
10. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le deuxième bloc comprend plus de 0 à 50% en moles des unités monomères du deuxième 1,3-diène et de 50 à moins de 100% en moles des unités monomères de la deuxième oléfine.
11. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, lequel polymère bloc comprend des unités diéniques de structure 1,4 trans dans le deuxième bloc qui représentent plus de 80% en mole des unités diéniques de structure 1,4 du deuxième bloc, préférentiellement plus de 90% en mole des unités diéniques de structure 1,4 du deuxième bloc.
12. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel le deuxième 1,3-diène est le 1,3-butadiène.
13. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel le deuxième bloc est une chaîne copolymère de 1,3-butadiène et d'éthylène ou une chaîne terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et de styrène.
14. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel le premier bloc est lié de façon covalente au deuxième bloc par un rattachement direct d'un atome de carbone d'une unité monomère du premier bloc à un atome de carbone d'une unité monomère du deuxième bloc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F295/00 C08F297/06 C08F4/52
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)
C08F
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, WPI Data, CHEM ABS 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 03/037946 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ROBERT PIERRE [FR]; F) 8 May 2003 (2003-05-08) example 1.1 -----	1-12,14
X	WO 2004/099277 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]) 18 November 2004 (2004-11-18) example 1 -----	1-12,14
X	US 2003/013826 A1 (LI YANG [CN] ET AL) 16 January 2003 (2003-01-16) examples 4, 5; table I -----	1,2, 4-10,12, 14
X	US 4 669 518 A (HARGIS IVAN G [US] ET AL) 2 June 1987 (1987-06-02) example 2; table III -----	1-7,9, 11,12,14
	-/--	

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 9 January 2019	Date of mailing of the international search report 17/01/2019
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 Degrendel, Magali

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052523

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ENDO K ET AL: "Synthesis of block copolymer of ethylene with styrene and isoprene by means of active site transformation from anionic to coordination route", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 36, no. 6, 1 June 2000 (2000-06-01), pages 1175-1181, XP004202303, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00170-6 the whole document -----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/052523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03037946	A2	08-05-2003	CN 1578796 A
			EP 1448647 A2
			JP 5160016 B2
			JP 2005507441 A
			RU 2289596 C2
			US 2004260002 A1
			WO 03037946 A2

WO 2004099277	A1	18-11-2004	AT 550363 T
			AU 2004236353 A1
			BR PI0410294 A
			CN 1784440 A
			EP 1622953 A1
			FR 2854635 A1
			JP 4800197 B2
			JP 2006525392 A
			KR 20060009909 A
			RU 2366668 C2
			US 2006148964 A1
			WO 2004099277 A1

US 2003013826	A1	16-01-2003	NONE

US 4669518	A	02-06-1987	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052523

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F295/00 C08F297/06 C08F4/52 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) C08F		
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, WPI Data, CHEM ABS 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 03/037946 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ROBERT PIERRE [FR]; F) 8 mai 2003 (2003-05-08) exemple 1.1 -----	1-12,14
X	WO 2004/099277 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]) 18 novembre 2004 (2004-11-18) exemple 1 -----	1-12,14
X	US 2003/013826 A1 (LI YANG [CN] ET AL) 16 janvier 2003 (2003-01-16) exemples 4, 5; tableau I -----	1,2, 4-10,12, 14
X	US 4 669 518 A (HARGIS IVAN G [US] ET AL) 2 juin 1987 (1987-06-02) exemple 2; tableau III -----	1-7,9, 11,12,14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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 9 janvier 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/01/2019
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 Degrendel, Magali

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>ENDO K ET AL: "Synthesis of block copolymer of ethylene with styrene and isoprene by means of active site transformation from anionic to coordination route", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 36, no. 6, 1 juin 2000 (2000-06-01), pages 1175-1181, XP004202303, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00170-6 le document en entier -----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052523

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03037946	A2	08-05-2003	CN 1578796 A 09-02-2005
			EP 1448647 A2 25-08-2004
			JP 5160016 B2 13-03-2013
			JP 2005507441 A 17-03-2005
			RU 2289596 C2 20-12-2006
			US 2004260002 A1 23-12-2004
			WO 03037946 A2 08-05-2003

WO 2004099277	A1	18-11-2004	AT 550363 T 15-04-2012
			AU 2004236353 A1 18-11-2004
			BR PI0410294 A 16-05-2006
			CN 1784440 A 07-06-2006
			EP 1622953 A1 08-02-2006
			FR 2854635 A1 12-11-2004
			JP 4800197 B2 26-10-2011
			JP 2006525392 A 09-11-2006
			KR 20060009909 A 01-02-2006
			RU 2366668 C2 10-09-2009
			US 2006148964 A1 06-07-2006
			WO 2004099277 A1 18-11-2004

US 2003013826	A1	16-01-2003	AUCUN

US 4669518	A	02-06-1987	AUCUN
