

(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
25 octobre 2018 (25.10.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/193194 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 210/02 (2006.01) C08F 4/52 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050947

(22) Date de dépôt international :
16 avril 2018 (16.04.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1753357 18 avril 2017 (18.04.2017) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12, cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : THUILLIEZ, Julien ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT FERRAND CEDEX 9 (FR). PACHECO, Nuno ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) Mandataire : BOUTARIC, Anne ; REGIMBEAU, 87 rue de Sèze, 69477 LYON CEDEX 06 (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: CONTINUOUS SYNTHESIS OF AN ETHYLENE AND BUTADIENE COPOLYMER

(54) Titre : SYNTHÈSE EN CONTINU DE COPOLYMER D'ETHYLENE ET DE BUTADIENE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for the synthesis of an ethylene and butadiene copolymer, characterised in that the method is continuous and comprises the following concurrent steps: a) feeding at least one stirred polymerisation reactor with a mixture of ethylene, butadiene, a hydrocarbon solvent and a catalytic system, whereby cyclic trans-1,2-cyclohexane units are formed in the polymer chain with a mole ratio of ethylene to the sum of the ethylene and butadiene monomers, defined by $QnE/(QnE + QnB)$, with QnE being the molar flow rate of ethylene, and QnB the molar flow rate of butadiene, ranging from 0.5 to 0.99; the concentration of ethylene and butadiene monomers in the polymerisation reaction medium being at least 10 wt.% relative to the total weight; and the operating pressure of the reactor being at least equal to the saturation vapour pressure of the polymerisation reaction medium; b) recovering the ethylene and butadiene copolymer, which copolymer comprises, in statistical distribution, ethylene units, butadiene units and trans-1,2-cyclohexane units, the mole fraction of ethylene units in said copolymer being at least 50% of the total number of moles of ethylene, butadiene and trans-1,2-cyclohexane units.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de synthèse d'un copolymère d'éthylène et de butadiène, caractérisé en ce que le procédé est continu et comprend les étapes concomitantes suivantes a. Alimenter au moins un réacteur de polymérisation agité avec un mélange d'éthylène, de butadiène, de solvant hydrocarboné et de système catalytique permettant la formation d'unités cycliques trans-1,2- cyclohexane dans la chaîne polymère avec un ratio molaire d'éthylène sur la somme des monomères éthylène et butadiène, défini par $QnE/(QnE + QnB)$, avec QnE le débit molaire d'éthylène et QnB le débit molaire de butadiène, variant de 0,5 à 0,99; la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation étant d'au moins 10% en poids par rapport au poids total; la pression de fonctionnement du réacteur est supérieure ou égale à la pression de vapeur saturante du milieu réactionnel de polymérisation; b. Récupérer le copolymère d'éthylène et de butadiène, ce copolymère comprend, répartis statistiquement, des unités éthylène, des unités butadiène, des unités trans-1,2-cyclohexane, la fraction molaire d'unités éthylène dans ledit copolymère étant égale ou supérieure à 50%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et trans-1,2-cyclohexane.



WO 2018/193194 A1

SYNTHESE EN CONTINU DE COPOLYMERE D'ETHYLENE ET DE BUTADIENE

5 La présente invention concerne un procédé de synthèse en continu de copolymères d'éthylène et de butadiène. La présente invention concerne également un procédé de synthèse en continu de copolymères pour lesquels la microstructure est contrôlée et homogène tout le long de la chaîne du copolymère.

10 Les copolymères à base d'éthylène et de diène conjugué présentent des propriétés intéressantes pour une application pneumatique selon les caractéristiques des matériaux visés, tel que décrit par exemple dans les demandes de brevet WO 2014/082919 A1 ou WO 2014/114607 A1.

15 Un autre avantage de ces copolymères est l'utilisation d'éthylène qui est un monomère courant et disponible sur le marché, et accessible par voie fossile ou biologique.

Un autre avantage de ces copolymères est la présence d'unités éthylène le long du squelette de polymères, unités largement moins sensibles aux mécanismes de dégradation oxydantes ou thermo-oxydantes, ce qui confère aux matériaux une meilleure stabilité et durée de vie.

20 La synthèse des copolymères à base d'éthylène et butadiène est décrite par exemple dans les brevets US 3,9101,862, EP 0 526 955, WO 2004/035639. Dans la demande WO 2004/035639, la synthèse des copolymères à base d'éthylène et de diène conjugué permet d'obtenir un élastomère à base d'éthylène à faible taux de cristallinité (inférieure à 15 %) malgré le taux d'éthylène supérieur à 70 % molaire.

25 L'invention traite particulièrement de la synthèse de copolymères à base d'éthylène et butadiène comprenant également des unités *trans*-1,2-cyclohexane. Des copolymères à base d'éthylène et butadiène comprenant des unités cyclohexane sont par exemple décrits dans les demandes WO 2004/35639, EP 1 829 901 et WO 2004/035639. Les copolymères obtenus par les procédés décrits dans ces demandes présentent non seulement un gradient de concentration en unités éthylène, en unités butadiène mais également en unités *trans*-1,2-cyclohexane.

30 Dans la demande de brevet FR15/62573 (non publiée), il a été découvert qu'il était possible de contrôler le taux d'incorporation de l'éthylène et du butadiène et l'homogénéité des différentes unités tout le long de la chaîne pour accéder à des copolymères de faible taux

de cristallinité. Les procédés de synthèse décrits dans cette demande sont des procédés semi-continus.

De tels procédés de polymérisation discontinus ou semi-continus sont des procédés de grande flexibilité et facilement adaptables. En particulier, ce type de procédé est parfaitement
5 adapté à des réactions lentes comme c'est le cas pour la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène.

Cependant, les procédés de polymérisation discontinus ou semi-continus ont l'inconvénient d'être peu productifs à cause des temps d'arrêts ou temps morts (temps de charge, temps de décharge, temps de nettoyage), et plus sensibles aux variations par rapport
10 à la marche nominale donc moins robustes en termes de qualité produit. De tels procédés sont donc moins économiques pour une production industrielle de grande échelle pour une application en pneumatique.

Toutefois, les procédés continus de polymérisation ne sont pas recommandés pour des systèmes de réactions lentes comme celle de la copolymérisation de l'éthylène et du
15 butadiène, en particulier selon le système catalytique permettant d'obtenir des unités *trans*-1,2-cyclohexane, car dans ce cas le temps de séjour dans le réacteur ou les réacteurs est trop élevé.

L'invention vise un procédé de synthèse en continu de copolymères d'éthylène et de
20 butadiène comprenant également des unités *trans*-1,2-cyclohexane. Les différentes unités pouvant être retrouvées dans ces copolymères sont des unités éthylène, des unités butadiène et des unités *trans*-1,2-cyclohexane.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

25

L'invention a pour objet un procédé de synthèse d'un copolymère d'éthylène et de butadiène, **caractérisé en ce que** le procédé est continu et comprend les étapes concomitantes suivantes

30 a. Alimenter au moins un réacteur de polymérisation agité avec un mélange d'éthylène, de butadiène, de solvant hydrocarboné et de système catalytique permettant la formation d'unités cycliques *trans*-1,2-cyclohexane dans la chaîne polymère avec un ratio molaire d'éthylène sur la somme des monomères éthylène et butadiène, défini par

- 5 $Q_{nE}/(Q_{nE} + Q_{nB})$, avec Q_{nE} le débit molaire d'éthylène et Q_{nB} le débit molaire de butadiène, variant de 0,5 à 0,99 ; la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation étant d'au moins 10% en poids par rapport au poids total ;
- 10 la pression de fonctionnement du réacteur est supérieure ou égale à la pression de vapeur saturante du milieu réactionnel de polymérisation ;
- b. Récupérer le copolymère d'éthylène et de butadiène, ce copolymère comprend, réparties statistiquement, des unités éthylène, des unités butadiène, des unités *trans*-1,2-cyclohexane, la fraction molaire d'unités
- éthylène dans ledit copolymère étant égale ou supérieure à 50%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane

15 Le ratio molaire d'éthylène, $(Q_{nE}/(Q_{nE}+Q_{nB}))$, varie avantageusement de 0,70 à 0,99.

20 Le rapport de débit massique de monomères et du mélange, défini par $(Q_{mE}+Q_{mB})/(Q_m \text{ total})$, avec Q_{mE} le débit massique d'éthylène et Q_{mB} le débit massique de butadiène et $Q_m \text{ total}$ le débit massique du mélange, varie avantageusement de 0,15 à 0,95, avantageusement ledit rapport de débit massique de monomères et du mélange est constant.

 Le temps de séjour par réacteur de polymérisation est avantageusement inférieur à 120 min, plus avantageusement le temps de séjour est compris entre 15 min et 40 min.

 Avantageusement, N réacteurs, où N varie de 2 à moins de 10, sont montés en série et

- 25 - Le premier réacteur (réacteur 1) est alimenté en éthylène, butadiène, en solvant et en système catalytique, en respectant le ratio molaire d'éthylène et le rapport des débits massiques définis précédemment et sa sortie alimente le réacteur suivant ;
- Le dernier réacteur (réacteur N) est alimenté à partir du réacteur qui le précède (réacteur N-1), et sa sortie alimente l'étape de récupération de polymère ;
- 30 - Chaque réacteur entre le premier et le dernier (quand N est supérieur à 2), est alimenté par la sortie du réacteur qui le précède (réacteur N-1) et sa sortie alimente le réacteur qui lui succède (réacteur N+1).

Chaque réacteur, après le premier, est avantageusement également alimenté par un flux d'appoint en éthylène, butadiène afin que la concentration en monomères soit identique à chaque entrée de réacteur.

5 La concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est avantageusement d'au moins 15% en poids par rapport au poids total, plus avantageusement d'au moins 20% en poids.

Dans une variante, la température de polymérisation est comprise entre 50°C et 90°C.

Dans une autre variante, la température de polymérisation est supérieure ou égale à
10 90°C et la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est d'au moins 15% en poids par rapport au poids total.

Dans une variante, le réacteur de polymérisation est un réacteur monophasique liquide. La pression de fonctionnement du réacteur est avantageusement supérieure d'au
15 moins 5 bars à la pression de vapeur saturante du mélange alimenté au réacteur de polymérisation.

Dans une autre variante, le réacteur de polymérisation est un réacteur bi-phasique gaz/liquide. La pression de fonctionnement du réacteur est égale à la pression de vapeur saturante du mélange.

20

Le solvant hydrocarboné est choisi parmi les alcanes en C₂ à C₃₀, les alcanes ramifiés en C₄ à C₃₀, les alcanes cycliques en C₅-C₆, les alcanes cycliques ramifiés en C₆-C₃₀, les solvants aromatiques en C₆-C₃₀ et les mélanges de ces produits.

Le système catalytique est avantageusement tel que décrit par la suite.

25

Avantageusement, la microstructure du copolymère obtenu par le procédé selon l'invention est homogène et ainsi la concentration molaire en chacune des unités est constante tout le long de la chaîne du copolymère.

Avantageusement, dans le copolymère obtenu la fraction molaire d'unités éthylène
30 varie de 50% en moles à 95% en moles, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

Avantageusement, dans le copolymère obtenu la fraction molaire d'unités *trans*-1,2-cyclohexane est inférieure ou égale à 6%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

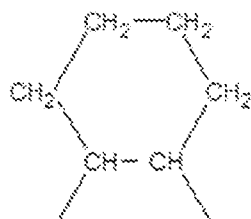
Avantageusement, le copolymère obtenu a un taux de cristallinité inférieur à 20%,
5 avantageusement inférieur à 10%.

Dans la présente description, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à
10 b » signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à moins de b » signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à moins de b (c'est-à-dire incluant la borne stricte a et excluant la borne b).

Par « unité éthylène », on désigne, au sens de la présente invention, les unités de
15 formule $-(CH_2-CH_2)-$.

Par « unité butadiène », on désigne, au sens de la présente invention, les unités 1,4 de formule $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ et les unités 1,2 de formule $-(CH_2-C(CH=CH_2))-$. Les unités 1,4 de formule $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ peuvent être de configuration *trans* ou *cis*.

Par « unité *trans* 1,2-cyclohexane », on désigne, au sens de la présente invention, les
20 unités de formule :



Dans l'expression « significativement exempte de gradient de composition », par
« significativement », on entend, au sens de la présente invention, une variation inférieure à
25 2% molaire.

Dans l'expression « la concentration est identique ou quasi-identique à », par « quasi-identique », on entend, au sens de la présente invention, une variation inférieure à 2% molaire.

Les débits massiques et molaires correspondent aux débits en amont de réacteur.

Le « milieu réactionnel de polymérisation » ou « milieu réactionnel », qui sont deux expressions synonymes, désigne, au sens de la présente invention, la solution au sein du réacteur et ainsi la solution dans lequel se forme le copolymère.

Par l'expression « température constante » on entend, au sens de la présente invention, une variation de température inférieure à 5°C au sein du réacteur.

Par l'expression pression « constante », on entend, au sens de la présente invention, une variation de pression inférieure à 0,5 bar.

Par l'expression « concentrations en éthylène et en butadiène constantes », on entend, au sens de la présente invention, des variations inférieures à 0,1 mol/L.

Par l'expression « monomères », on désigne, au sens de la présente invention, l'éthylène et le butadiène.

Par l'expression « concentration en monomères », on entend, au sens de la présente invention, la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

Figure 1 : schéma du procédé de copolymérisation

Figure 2A : pourcentage molaire des unités issues de l'éthylène (E), issues du butadiène (B) et cycliques (C) en fonction du pourcentage molaire d'éthylène introduit (pourcentage par rapport aux quantités molaires de monomère) pour un procédé continu ou semi-continu et pour une pression du réacteur de 8,5 bar.

Figure 2B : pourcentage molaire des unités issues de l'éthylène (E), issues du butadiène (B) et cycliques (C) en fonction du pourcentage molaire d'éthylène introduit (pourcentage par rapport aux quantités molaires de monomère) pour un procédé continu ou semi-continu et pour une pression du réacteur de 70 bar.

Figure 3 : productivité massique (g polymère/g de métallocène du système catalytique) du procédé continu et de trois procédés semi-continus différant uniquement par la durée du temps d'arrêt en fonction de la pression.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de synthèse d'un copolymère d'éthylène et de butadiène, **caractérisé en ce que** le procédé est continu et comprend les étapes concomitantes suivantes :

- 5 a. Alimenter au moins un réacteur de polymérisation agité avec un mélange d'éthylène, de butadiène, de solvant hydrocarboné et de système catalytique permettant la formation d'unités cycliques *trans*-1,2-cyclohexane dans la chaîne polymère avec un ratio molaire d'éthylène sur la somme des monomères éthylène et butadiène défini par $QnE/(QnE + QnB)$, avec QnE le débit molaire d'éthylène et QnB le débit molaire de butadiène, variant de 0,50 à 0,99 ; la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation étant d'au moins 10% en poids par rapport au poids total ;
- 10 la pression de fonctionnement du réacteur est supérieure ou égale à la pression de vapeur saturante du milieu réactionnel de polymérisation ;
- 15 b. Récupérer le copolymère d'éthylène et de butadiène, ce copolymère comprend, répartis statistiquement, des unités éthylène, des unités butadiène, des unités *trans*-1,2-cyclohexane, la fraction molaire d'unités éthylène dans ledit copolymère étant égale ou supérieure à 50%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

Solvant

20

Il est considéré que le solvant hydrocarboné sert comme moyen de transport des espèces catalytiques et du copolymère formé.

25 Comme solvant hydrocarboné nous pouvons citer quelques exemples comme les alcanes en C_2 à C_{30} , les alcanes ramifiés en C_4 à C_{30} , les alcanes cycliques en C_5 - C_6 , les alcanes cycliques ramifiés en C_6 - C_{30} , les solvants aromatiques en C_6 - C_{30} et les mélanges de ces produits.

Système catalytique

30 La copolymérisation d'éthylène et butadiène est avantageusement catalysée par un système catalytique comprenant au moins un métallocène.

Le système catalytique comprend avantageusement au moins deux constituants, d'une part un métallocène répondant à la formule (I) :



- avec :

Met étant un groupe comportant :

- 5
- au moins un atome scandium, yttrium ou un atome de lanthanide, dont le numéro atomique va de 57 à 71,
 - au moins un ligand monovalent, appartenant au groupe des halogènes, tel que le chlore, l'iode, le brome, le fluor, au groupe des amidures, des alkyles ou des borohydrures,

10

 - éventuellement d'autres constituants tels que des molécules complexantes, appartenant au groupe des éthers ou des amines,

P étant un groupe, à base d'au moins un atome de silicium ou de carbone, pontant les deux groupes Cp^1 et Cp^2

Cp^1 et Cp^2 , sont identiques entre eux ou différents l'un de l'autre

- 15
- lorsque Cp^1 et Cp^2 sont identiques entre eux, ils sont choisis parmi les indényles substitués en position 2, tels que le 2-méthylindène, le 2-phénylindène, parmi les fluorényles, substitués ou non, tel que le fluorényle, le 2,7-ditertiobutyl-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyl-fluorényle,
 - lorsque Cp^1 et Cp^2 sont différents entre eux, Cp^1 est choisi parmi les fluorényles, substitués ou non, tel que le fluorényle, le 2,7-ditertiobutyl-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyl-fluorényle, Cp^2 est choisi parmi les cyclopentadiényles substitués en position 2 et 5, tels que le tétraméthylcyclopentadiène, parmi les indényles substitués en position 2, tels que le 2-méthylindène, le 2-phénylindène, parmi les fluorényles substitués, tels que le 2,7-ditertiobutyl-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyl-fluorényle.

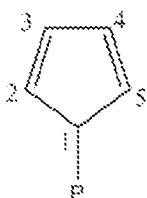
25

d'autre part un co-catalyseur étant un alkyl magnésium, un alkyl lithium, un alkyl aluminium, un réactif de Grignard, ou un mélange de ces constituants.

- 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

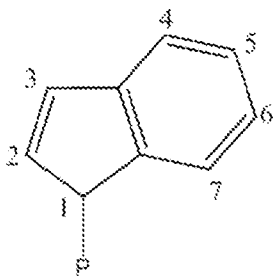
indènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

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 groupe pontant P, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



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

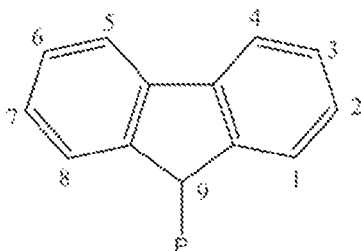
Dans le cas du groupe indényle, la position 2 désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le groupe pontant P, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



15

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

20 A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer plus particulièrement les groupes 2,7-ditertiobutyl-fluorényle et 3,6-ditertiobutyl-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 groupe pontant P.



Avantageusement, le métallocène est un métallocène de lanthanide. A titre préférentiel le métallocène de lanthanide est choisi parmi les composés [Me₂Si(Flu)₂Nd(BH₄)₂Li(THF)],
 5 [Me₂Si(Flu)₂Nd(BH₄)(THF)], [Me₂Si(2-MeInd)₂Nd(BH₄)], [Me₂Si(C₅Me₄)(Flu)Nd(BH₄)],
 [Me₂Si(2-MeInd)(Flu)Nd(BH₄)] et le co-catalyseur est choisi parmi les dialkylmagnésiums tels que l'éthylbutylmagnésium ou le butyloctylmagnésium.

Le symbole « Flu » représente le groupe fluorényle en C₁₃H₈ et le symbole « MeInd » représente un groupe indényle substitué en position 2 par un méthyle.

10 De tels systèmes ont par exemple été décrits dans les demandes WO 2004/035639, et WO 2007/054224.

La préparation de la solution de système catalytique est une étape délicate puisque ce type de système catalytique ne tolère pas la présence d'air ou de produits protiques comme par exemple l'eau ou des alcools. La préparation se fait avec le solvant de polymérisation
 15 purifié et/ou recyclé du procédé.

Optionnellement le système catalytique peut comprendre d'autres constituants, choisis parmi les éthers, les solvants aliphatiques, ou d'autres composés connus de l'homme de l'art et compatibles avec de tels systèmes catalytiques.

20

Procédé de polymérisation

Le procédé complet de polymérisation en solution continu comprend de manière générale trois grandes étapes :

- 25
- Etape 1 : étape de préparation
 - Etape 2 : étape de polymérisation
 - Etape 3 : étape de récupération du polymère

Etape 1 : étape de préparation

L'objectif de l'étape 1 est de :

- Purifier les monomères (éthylène et butadiène) et le solvant si nécessaire
- 5 • Préparer la solution de système catalytique

Les monomères, c'est-à-dire l'éthylène et le butadiène, et le solvant à purifier proviennent de l'alimentation externe du procédé et avantageusement recyclés de l'étape 3. Les techniques de purification des monomères et solvant dépendent de la nature des impuretés et leur
10 teneur. Nous pouvons citer à titre d'exemple, et non limitatifs, que des techniques de distillation ou d'adsorption chimique peuvent être envisagées pour la purification des monomères ou solvant.

Ces composants sont ensuite chargés de manière continue dans le ou les réacteurs de polymérisation.
15

Etape 2 : étape de polymérisation**Alimentation :**

Le réacteur agité est alimenté en continu en solvant, système catalytique, éthylène et
20 butadiène. Pour éviter toute copolymérisation prématurée, le système catalytique est avantageusement introduit en continu dans le réacteur de polymérisation par un flux différent de celui des monomères.

Avantageusement, le réacteur est alimenté avec du solvant comprenant le butadiène et saturé en éthylène, d'une part, et du solvant comprenant le système catalytique, d'autre part.
25 Dans les deux cas, le solvant utilisé est avantageusement identique. Dans tous les cas, les solvants utilisés doivent par la suite être miscibles dans le milieu réactionnel.

En entrée, le ratio molaire d'éthylène sur les monomères est spécifié par l'homme du métier pour atteindre la composition du copolymère souhaitée. Le ratio molaire d'éthylène
30 défini par $Q_{nE}/(Q_{nE}+Q_{nB})$ avec Q_{nE} = débit molaire d'éthylène et Q_{nB} = débit molaire de butadiène, varie de 0,50 à 0,99, avantageusement de 0,70 à 0,99, plus avantageusement de 0,70 à 0,95.

Avantageusement, le ratio molaire d'éthylène sur les monomères ($Q_{nE}/(Q_{nE}+Q_{nB})$) est maintenu constant.

Lorsque le procédé met en œuvre plusieurs réacteurs de polymérisation en série, le ou les réacteurs en aval du premier réacteur sont alimentés par la sortie du réacteur précédent.
5 En outre, une alimentation supplémentaire en monomères peut être prévue pour que le ratio molaire d'éthylène sur les monomères soit identique à chaque entrée de réacteur.

Lorsque le procédé met en œuvre plusieurs réacteurs de polymérisation en parallèle, le ratio molaire d'éthylène sur les monomères est avantageusement identique pour chaque réacteur.
10

Le rapport de débits massique de monomères (éthylène et butadiène) avec le débit massique de solution (monomères, solvant et système catalytique) impose une valeur de pression de saturation qui elle-même impacte la microstructure. Ce rapport de débits massique est aussi spécifié au préalable par l'homme du métier. La pression de saturation
15 peut être calculée au préalable par l'homme du métier en fonction de la température du réacteur et la composition de l'alimentation du réacteur. Le rapport de débits massique défini par $(Q_{mE}+Q_{mB})/(Q_{mtotal})$ avec Q_{mE} = débit massique d'éthylène, Q_{mB} = débit massique de butadiène et Q_{mtotal} = débit massique de la solution, varie avantageusement de 0,15 à 0,95 (masse/masse), plus avantageusement de 0,3 à 0,9.

20 Avantageusement, la concentration de monomères dans le flux d'alimentation est maintenue constante.

Lorsque le procédé met en œuvre plusieurs réacteurs de polymérisation en série, le ou les réacteurs en aval du premier réacteur sont alimentés par la sortie du réacteur précédent. En outre, une alimentation supplémentaire en monomères, et le cas échéant en solvant, peut
25 être prévue pour que le rapport de débits massique $(Q_{mE}+Q_{mB})/(Q_{mtotal})$, et ainsi la concentration de monomères, soit identique à chaque entrée de réacteur. Ainsi, en entrée de chaque réacteur, la concentration de monomères est avantageusement identique et constante.

Lorsque le procédé met en œuvre plusieurs réacteurs de polymérisation en parallèle, le
30 ratio rapport de débits massique $(Q_{mE}+Q_{mB})/(Q_{mtotal})$ est avantageusement identique pour chaque réacteur.

Avantageusement, au cours du temps, le ratio molaire d'éthylène sur les monomères et la concentration des monomères sont constants.

Un ratio molaire d'éthylène sur les monomères constant et une concentration des monomères constante permettent d'accéder à des copolymères d'éthylène et de butadiène pour lesquels la microstructure est contrôlée et homogène tout le long de la chaîne du copolymère.

Conditions de polymérisation

Une concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation d'au moins 10% en poids par rapport au poids total permet d'augmenter la vitesse de copolymérisation et ainsi un gain de productivité nécessaire pour que la copolymérisation soit compatible avec un procédé de polymérisation en continu.

On rappellera que dans un réacteur agité et continu, la concentration dans le milieu réactionnel correspond à la concentration en sortie de réacteur.

Le poids total est le poids du milieu réactionnel, c'est-à-dire en particulier le solvant, les monomères, le système catalytique et le polymère formé.

La concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est avantageusement d'au moins 15% en poids par rapport au poids total, plus avantageusement d'au moins 20% en poids par rapport au poids total, encore plus avantageusement d'au moins 30% en poids par rapport au poids total.

Avantageusement, la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation varie avantageusement de 15% en poids à 95% en poids, plus avantageusement de 20% en poids à 90% en poids, par rapport au poids total, encore plus avantageusement de 30% en poids à 90% en poids, par rapport au poids total.

Le temps de séjour moyen dans le réacteur permet de définir le débit liquide de la solution d'alimentation pour un volume réactionnel donné. Le temps de séjour moyen est avantageusement compris entre 10 à 100 minutes, plus avantageusement entre 15 et 40 minutes. Le temps de séjour moyen est calculé par le ratio volume du milieu réactionnel dans le réacteur et le débit volumique en alimentation.

La pression de fonctionnement du réacteur est avantageusement entre 1 bar et 200 bars, plus avantageusement entre 1 et 100 bars. Dans certains modes de réalisation, la pression de fonctionnement du réacteur est comprise entre 1 bar et 50 bars. La pression est telle qu'elle permet la présence d'au moins une phase liquide dans le réacteur.

5 La pression de fonctionnement du réacteur est avantageusement maintenue constante. Tout moyen connu de l'homme du métier peut être utilisé à cette fin.

Dans un mode de réalisation, le réacteur comprend une seule phase liquide. Dans un autre mode de réalisation, le réacteur comprend une phase liquide et une phase gaz. En fonction de la présence, ou non de phase gaz, tel qu'explicité après, la pression de
10 fonctionnement du réacteur est supérieure ou égale à la pression de vapeur saturante à la température définie pour la polymérisation.

Selon l'invention, la composition des monomères dans le milieu réactionnel est limitée par l'équilibre liquide-vapeur. Ainsi, pour une composition en monomères dans un solvant et une température de réacteur souhaitée, l'homme de l'art peut estimer la pression de vapeur saturante du milieu réactionnel. Dans le cas d'un réacteur monophasique liquide, la pression
15 du réacteur doit être supérieure à la pression de vapeur saturante de l'alimentation pour garantir que le mélange réactionnel reste totalement liquide. Dans le cas d'un réacteur biphasique gaz/liquide, la pression du réacteur doit être égale à la pression de vapeur saturante du mélange réactionnel pour garantir la présence de gaz.

20 La pression de vapeur saturante peut être calculée par tous moyens connus de l'homme de l'art comme par exemple en utilisant le modèle thermodynamique Peng-Robinson.

La température de polymérisation est avantageusement supérieure à 50°C. La
25 température de polymérisation est bien entendu inférieure à la température de décomposition du copolymère. La température de polymérisation est avantageusement comprise entre 50°C et 200°C.

La température de polymérisation est avantageusement maintenue constante. Tout moyen connu de l'homme du métier peut être utilisé à cette fin. À titre d'exemple, nous
30 pouvons citer l'échangeur de chaleur à l'intérieur du réacteur, à l'extérieur, par maîtrise de la température d'alimentation.

Une augmentation de la température permet d'augmenter la vitesse de polymérisation et ainsi un gain de productivité. Cependant, une augmentation de la température favorise

aussi les réactions secondaires, notamment la réaction de β -H élimination. Cette réaction a par conséquence l'élargissement de la distribution des poids moléculaires (soit une augmentation de l'indice de polydispersité) et donc un impact non maîtrisable sur les caractéristiques de macrostructure du copolymère.

5

Dans un premier mode de réalisation, la température de polymérisation est comprise entre 50°C et 90°C. Dans ce premier mode de réalisation, la température est avantageusement maintenue constante.

10 Ce premier mode de réalisation permet de limiter les risques de réaction secondaire, en particulier la réaction de β -H élimination.

Dans ce mode de réalisation, la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est d'au moins 10% en poids par rapport au poids total afin d'assurer un gain de productivité nécessaire pour que la copolymérisation soit compatible avec un procédé de polymérisation en continu.

15

Dans ce mode de réalisation, la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est avantageusement d'au moins 15% en poids par rapport au poids total, plus avantageusement d'au moins 20% en poids par rapport au poids total, encore plus avantageusement d'au moins 30% en poids par rapport au poids total.

20

Dans un deuxième mode de réalisation, la température de polymérisation est supérieure ou égale à 90°C, pouvant avantageusement aller jusqu'à 200°C.

25 De manière surprenante, on a constaté que lorsque la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation était d'au moins 15% en poids par rapport au poids total, il était possible de travailler à haute température, en particulier à des températures égales ou supérieures à 90°C, sans apparition de réaction de β -H élimination.

30 Dans ce deuxième mode de réalisation, la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est d'au moins 15% en poids par rapport au poids total.

Dans ce deuxième mode de réalisation, la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est plus avantageusement d'au moins

20% en poids par rapport au poids total, encore plus avantageusement d'au moins 30% en poids par rapport au poids total.

Réacteurs de polymérisation

5

Les réacteurs sont avantageusement munis de moyens d'agitation. En effet, une agitation suffisante permet de garantir un bon niveau de mélangeage et ainsi éviter les zones mortes ou ségrégation du milieu réactionnel.

Il est préférable d'utiliser des réacteurs permettant de tenir et contrôler au moins 15
10 bars de pression, préférentiellement au moins 200 bars de pression.

Il est également préférable d'utiliser des réacteurs avec un dispositif de contrôle de température efficace. Par exemple, une double enveloppe, un condenseur interne dans la phase gaz, un échangeur de chaleur dans la phase liquide, un refroidisseur dans la boucle extérieure de recirculation de gaz.

15 On peut mettre en œuvre un ou plusieurs réacteurs, en série ou en parallèle.

Dans un mode de fonctionnement, au moins 2 réacteurs agités sont connectés en série. Le nombre de réacteurs en série peut être supérieur à 2, et préférentiellement moins de 10 réacteurs en série, préférentiellement moins de 5 réacteurs.

Par une série de N réacteurs, où N varie de 2 à moins de 10, on entend que :

- 20
- Le premier réacteur (réacteur 1) est alimenté en monomères (éthylène, butadiène), en solvant et en système catalytique, en respectant le ratio molaire d'éthylène et le rapport de débits massiques définis précédemment et sa sortie alimente le réacteur suivant ;
 - Le dernier réacteur (réacteur N) est alimenté à partir du réacteur qui le précède
25 (réacteur N-1), et sa sortie alimente l'étape de récupération de polymère décrite par la suite ;
 - Chaque réacteur entre le premier et le dernier (quand N est supérieur à 2), est alimenté par la sortie du réacteur qui le précède (réacteur N-1) et sa sortie alimente le réacteur qui lui succède (réacteur N+1).

30

Dans chaque réacteur, la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est d'au moins 10% en poids par rapport au poids total. Avantageusement, un appoint en monomères, et le cas échéant en solvant, peut être fait

dans l'alimentation des réacteurs qui succèdent le premier, pour que la composition en monomères à l'alimentation de chaque réacteur après le premier réacteur, soit égale à la composition en monomères du premier réacteur.

Avantageusement, le ratio molaire d'éthylène sur monomères et le rapport de débits massique de monomères sont tels que définis que précédemment et sont constants d'un réacteur à l'autre.

Les conditions opératoires de chaque réacteur sont identiques à celles décrites précédemment, pour la polymérisation.

10 Selon une première variante de l'invention, le réacteur de polymérisation est un réacteur monophasique liquide ; c'est-à-dire un réacteur rempli de la solution de polymérisation, sans phase gaz.

Dans cette variante, la pression de fonctionnement du réacteur est supérieure à la pression de vapeur saturante du milieu réactionnel à la température définie pour la polymérisation. Préférentiellement, le débit d'injection des monomères et le débit en sortie de réacteur sont contrôlés de telle sorte que la pression de fonctionnement soit supérieure d'au moins 5 bars à la pression de vapeur saturante à la température définie pour la polymérisation. La pression du réacteur peut être également gérée par tout moyen classique connu de l'homme de l'art. A titre d'exemple, une vanne de sortie qui génère suffisamment de perte de charge pour que la pression du réacteur reste au niveau souhaité.

20 Selon les conditions de température et de pression choisis par l'homme de l'art, le milieu réactionnel est liquide et/ou supercritique. On considère que ces deux états correspondent à un réacteur monophasique liquide.

Dans cette variante, on peut mettre en œuvre un ou plusieurs réacteurs monophasiques liquide, en série ou en parallèle.

Pour un réacteur monophasique liquide, l'homme de l'art peut déterminer la conversion des monomères par l'équation suivante :

$$\%Conv = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = Act([M], T) \frac{[C]_0}{[M]_0} t ds ; \text{Equation 1}$$

30 Où :

- %Conv est le pourcentage de conversion des monomères ;
- $[M]_0$ est la composition en monomères en alimentation du réacteur ;
- $[M]$ est la composition en monomères dans le réacteur et à la sortie du réacteur ;

- $Act([M], T)$, en $kg/(h.mol)$, est l'activité catalytique mesurée comme dans les exemples expérimentaux, où :
- T est la température de réaction ;
- $\frac{[C]_0}{[M]_0}$, en mol/kg , est le ratio entre la quantité de catalyseur et la quantité de monomères en alimentation du réacteur ;
- t_{ds} , en h , est le temps de séjour moyen dans le réacteur. Le temps de séjour moyen est calculé par le ratio du volume du réacteur avec le débit volumique d'alimentation.

10 Selon une deuxième variante de l'invention, le réacteur de polymérisation est un réacteur biphasique gaz/liquide ; c'est-à-dire un réacteur comprenant la solution de polymérisation, qui constitue la phase liquide, et une phase gaz.

Dans cette variante, la pression de fonctionnement du réacteur est égale à la pression de vapeur saturante du milieu réactionnel à la température définie pour la polymérisation. Ainsi, le débit d'injection des monomères et le débit en sortie de réacteur sont contrôlés de telle sorte que la pression de fonctionnement soit égale à la pression de vapeur saturante à la température définie pour la polymérisation. La pression du réacteur peut être également gérée par tout moyen classique connu de l'homme de l'art. A titre d'exemple, une vanne de sortie qui génère suffisamment de perte de charge pour que la pression du réacteur reste au niveau souhaité.

20 Selon les conditions de température et de pression choisis par l'homme de l'art, le milieu réactionnel est liquide et/ou supercritique. On considère que ces deux états correspondent à un réacteur biphasique gaz/liquide.

Dans cette variante, on peut mettre en œuvre un ou plusieurs réacteurs biphasiques gaz/liquide, en série ou en parallèle.

Avantageusement, ce mode fonctionnement en présence d'une phase gaz permet de :

- favoriser les échanges de chaleur si le réacteur est équipé d'un condenseur interne ou externe ;
- augmenter la concentration locale en monomères dans le milieu réactionnel par rapport à un réacteur plein de liquide et ainsi augmenter la productivité.

La phase gaz pourra comprendre un gaz inerte, tel que l'azote.

Pour un réacteur biphasique gaz/liquide, l'homme de l'art peut déterminer la conversion des monomères par la même équation que pour un réacteur monophasique liquide, avec l'exception que le calcul du temps de séjour moyen (tds) est déterminé par le ratio du volume
5 de milieu réactionnel liquide avec le débit volumique d'alimentation.

Concernant l'enchaînement de réacteurs monophasiques liquide et/ou biphasiques gaz/liquide, l'homme du métier sait utiliser l'équation précédente pour le calcul de la conversion dans ce type de procédés.

10 Décharge du réacteur

Par définition, un réacteur continu a au moins une entrée et au moins une sortie qui sont systématiquement ouvertes. Comme connu de l'homme du métier, la sortie du réacteur doit être suffisamment éloignée de l'entrée pour éviter les problèmes de chemin préférentiel.

15 Idéalement, l'entrée et la sortie du réacteur sont éloignées au maximum.

Dans le cas d'un réacteur bi-phasique, la sortie est bien entendu placée en contact avec la phase liquide.

L'effluent du réacteur agité est envoyé à l'étape de récupération du polymère.

20

Le procédé selon l'invention présente également l'avantage d'avoir un système simple d'alimentation permettant d'améliorer la maîtrise de la composition du milieu réactionnel, en opposition au système d'alimentation complexe du réacteur semi-continu pour gérer la composition du milieu réactionnel décrit dans la demande de brevet FR15/62573 (non
25 publiée).

Le procédé selon l'invention présente également l'avantage d'être suffisamment productif pour être utilisé au niveau industriel. En particulier, le procédé selon l'invention est très productif lorsqu'il est mis en œuvre à une température supérieure à 90°C pour une concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de
30 polymérisation d'au moins 15% en poids par rapport au poids total.

On considère qu'un procédé continu est productif lorsque la quantité de polymère formé, en poids, par gramme de métallocène du système catalytique, est d'au moins 1000 g/g.

Le paramètre productivité peut être combiné avec l'équation de conversion, comme expliqué ci-dessous :

$$Prod = \frac{m_{EBR}}{m_{metallocene}} = \frac{\%Conv}{\frac{[C]_0}{[M]_0} PM(C)} = \frac{Act([M],T)tds}{PM(C)}; \text{ eq. 2}$$

5 Où :

- m_{EBR} est la masse de polymère formé dans un réacteur ou enchaînement de réacteurs ;
- $m_{metallocene}$ est la masse de métallocène du catalyseur mise en jeu pour faire la m_{EBR} dans un réacteur ou enchaînement de réacteurs ;
- 10 • $PM(C)$ est le poids moléculaire du métallocène du catalyseur.

Un schéma du procédé de copolymérisation est représenté sur la figure 1.

Le réacteur agité 1 est alimenté en continu d'une solution 2 comprenant le solvant et le système catalytique et d'une solution 3 comprenant le solvant saturé en éthylène et le butadiène. Cette solution 3 est obtenue par mélange de l'éthylène 31 et d'une solution 32 comprenant le solvant, le butadiène et les monomères (éthylène, butadiène) recyclés de l'étape trois (récupération du polymère).

La sortie du réacteur 1 alimente un deuxième réacteur 10. Une alimentation supplémentaire en éthylène 11 et en butadiène + solvant 12 peut être prévue. Dans ce cas les alimentations sont homogénéisées pour introduire dans le réacteur une solution 14 comprenant le solvant saturé en éthylène. Plusieurs réacteurs en série peuvent être prévus. En sortie du dernier réacteur, on récupère une solution 4 comprenant le copolymère.

Dans chaque réacteur les conditions de polymérisation, en particulier les concentrations en monomères dans le milieu réactionnel, pression et température, sont avantageusement identiques pour conduire à un copolymère de microstructure homogène, permettant ainsi d'accéder à un copolymère ayant de faibles taux de cristallinité alors même que la concentration molaire en unités éthylène est très importante.

Etape 3 : étape de récupération du copolymère

L'étape 3) consiste à :

- récupérer le copolymère de la solution et le séparer de son solvant selon toute
5 méthode connue de l'homme de l'art, de telle sorte à l'isoler et l'amener à un taux de
matières volatiles inférieur à 1% en poids,
 - récupérer le solvant et les monomères non convertis et les recycler en totalité ou en
partie à l'étape 1) si une purification est nécessaire ou en totalité ou en partie à l'étape 2) si la
purification n'est pas nécessaire.
- 10 Pour cela, nous pouvons citer de manière non limitative plusieurs techniques de récupération
connues de l'homme de l'art, comme :
- La décantation, si deux phases liquides peuvent se former dans les conditions de
séparation. Une des phases est riche en polymère l'autre riche en solvant et en monomères
qui n'ont pas réagi. Cette technique peut être possible si le mélange solvant, monomères et
15 polymère le permet, et avantageuse d'un point de vue énergétique. Souvent, cette technique
est présente après l'étape 2) ;
 - Le flash, qui consiste à séparer par dévolatilisation le solvant et les monomères non
convertis du polymère par effet thermique ou par effet d'une réduction de la pression ou les
deux. Souvent, cette technique est présente après l'étape 2) ou la décantation;
- 20 • Le stripping, qui consiste à séparer le solvant et les monomères non convertis du
polymère par la présence d'un tiers corps inerte comme l'azote, la vapeur. Cette étape peut
être couplée avec un effet thermique pour améliorer la récupération du polymère. Souvent,
cette technique est présente après la dévolatilisation par flash ;
- l'essorage, qui consiste à presser des particules d'élastomère pour extraire les
25 constituants liquides contenus à l'intérieur des particules d'élastomère. Souvent, cette
technique est présente après une étape de stripping ;
 - L'extrusion/flash, qui consiste à comprimer le polymère à des pressions élevées et à
des températures suffisamment élevées pour par la suite effectuer une détente par un flash.
Cela permet de dévolatiliser quasiment la totalité des résidus de solvant et de monomères
30 non convertis. Souvent, cette technique est présente après une étape d'essorage ou l'étape
de flash

• Le séchage avec un fluide, de préférence chaud, qui permet d'enlever les résidus de solvant et de monomères non convertis dans le polymère. Souvent, cette technique est présente après une étape d'essorage ou l'étape de flash ;

Dans un mode de fonctionnement préférentiel, la récupération du polymère de la solution polymère se fait par :

- 1 Concentration dans une succession d'étapes de flash pour obtenir une solution polymère concentrée à au moins 15% en poids, préférentiellement à au moins 20% en poids et un flux gazeux de solvant et monomères non convertis exempts d'impuretés. Ce flux peut être recyclé à l'étape 2).
- 10 2 Stripping avec la vapeur d'eau pour obtenir le polymère avec un taux d'hydrocarbures (solvants et monomères non convertis) inférieur à 5% en poids, préférentiellement inférieur à 1% en poids. Le flux gazeux riche en solvant, en monomères non convertis et en vapeur d'eau est envoyé à l'étape 1) pour être purifié par décantation, distillation et/ou adsorption chimique. Le flux de polymère après cette étape est composé d'eau et de particules de polymère gorgés d'eau et de moins de 1% en poids d'hydrocarbures.
- 15 3 Filtration des particules de polymère puis essorage pour réduire le taux de matières volatiles (hydrocarbures et eau) à moins de 5% en poids, de préférence à moins de 3% en poids de matières volatiles.
- 4 Compression à plus de 50 bars, chauffage à moins de 250°C, extrusion et flash à pression atmosphérique pour baisser le taux de matières volatiles à moins de 1% en poids.
- 20 5 Séchage à l'air chaud et sec (~80°C) pour attendre la spécification en taux de matières volatiles, usuellement inférieur à 0.5 % en poids.

Copolymère obtenu :

25

Le procédé permet donc la synthèse de copolymère d'éthylène et de butadiène, ce copolymère comprenant, répartis statistiquement, des unités éthylène, des unités butadiène, des unités *trans*-1,2-cyclohexane, la fraction molaire d'unités éthylène dans ledit copolymère étant égale ou supérieure à 50%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane. Dans le copolymère obtenu par le procédé selon l'invention, la fraction molaire d'unités éthylène, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane, est comprise avantageusement de 50% en moles à 99% en moles, plus avantageusement de 70% en moles à 99% en moles, encore

30

plus avantageusement de 70% en moles à 95% en moles, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

Selon un exemple particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, dans le copolymère éthylène/butadiène la fraction molaire d'unités butadiène, par rapport au nombre
5 de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane, dans ledit copolymère est inférieure à 50% molaire. La fraction molaire d'unités butadiène varie avantageusement de 1% à 30% molaire, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

Les unités butadiène désignent les unités 1,4 de formule $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$, de
10 configuration *trans* ou *cis*, et 1,2 de formule $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2))-$.

De préférence, les copolymères selon l'invention sont tels qu'ils comprennent des unités *trans*-1,2 cyclohexane, provenant d'une insertion du butadiène et de l'éthylène, selon une
15 fraction molaire supérieure à 0 % et, à titre encore plus préférentiel, égale ou supérieure à 1 %, et pouvant aller jusqu'à 6%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane .

Dans le copolymère éthylène/butadiène la fraction molaire des unités *trans*-1,2-cyclohexane est avantageusement supérieure à 0% et inférieure ou égale à 6%, par rapport au nombre de
20 moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

La concentration en chacune des unités va pouvoir être déterminée à l'avance en fonction de la nature du système catalytique choisi et des conditions opératoires (ratio molaire et rapport de débits massiques définis précédemment).

Avantageusement, la concentration en unités éthylène, en unités butadiène, et en
25 unités *trans*-1,2-cyclohexane est identique ou quasi-identique tout le long de la chaîne du copolymère. Le copolymère obtenu par le procédé selon l'invention est ainsi avantageusement de microstructure homogène.

Un copolymère est de microstructure homogène lorsque pour chacune de ces unités, à chaque instant de polymérisation, les concentrations dans la chaîne sont identiques ou quasi-
30 identiques. Ainsi, pour chacune de ces unités, à un instant donné, la concentration est identique ou quasi-identique à sa concentration à l'instant juste avant et après, et ainsi à tout instant de la copolymérisation. En particulier, dans le copolymère d'éthylène et de butadiène la concentration molaire en chacune de ces unités est constante tout le long de la chaîne du

copolymère. Ainsi, pour un nombre représentatif d'unités successives définissant un segment, présent en début, milieu, fin ou en tout autre endroit de la chaîne du copolymère, la concentration en unités éthylène, unités butadiène et unités trans-1,2-cyclohexane est identique ou quasi-identique dans chaque segment. Un enchaînement de 10 unités peut-être
5 un nombre représentatif. Ainsi, on n'observe pas de sur-concentration en une de ces unités, en particulier en début ou en fin de chaîne. Autrement dit, la microstructure est exempte ou significativement exempte de gradient de composition.

D'une manière surprenante, et forte intéressante, le contrôle de la microstructure du copolymère permet d'accéder à des copolymères ayant de faibles taux de cristallinité alors
10 même que la concentration molaire en unités éthylène est très importante. Ainsi, il est possible d'accéder à des copolymères comportant des teneurs élevées en unités éthylène et présentant un taux de cristallinité limité. Avantageusement, le copolymère d'éthylène et de butadiène obtenu par le procédé selon l'invention a une cristallinité inférieure à 25%, plus avantageusement inférieure à 20%, encore plus avantageusement inférieure à 15%, encore
15 plus avantageusement inférieure à 10%.

Avantageusement, les copolymères d'éthylène et de butadiène selon l'invention présentent une masse M_n allant de 1 000 g/mol à 1 500 000 g/mol, plus préférentiellement allant de 60 000 g/mol à 250 000 g/mol.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, les copolymères selon l'invention présentent un indice de polymolécularité qui est inférieur à 3. A l'instar des masses moléculaires M_n , les indices de polymolécularité I_p ont été déterminés dans la présente demande par chromatographie d'exclusion stérique (technique SEC décrite avant les exemples).

Les copolymères selon l'invention présentent de préférence une température de transition vitreuse T_g qui est inférieure à 25°C. Plus précisément, ces copolymères peuvent par
25 exemple présenter une température T_g comprise entre -45 °C et -20 °C.

Les copolymères obtenus par le procédé selon l'invention sont avantageusement des élastomères.

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

MESURES ET TESTS UTILISES

DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES : Analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique des copolymères :

5

a) Pour les copolymères solubles à température ambiante dans le tétrahydrofuranne (THF), on a déterminé les masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF. On a injecté les échantillons à l'aide d'un injecteur " Waters 717 " et d'une pompe " Waters 515 HPLC " à un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ dans une série de colonnes " Polymer Laboratories ".

10

Cette série de colonnes, placée dans une enceinte thermostatée à 45°C , est composée de :

- 1 précolonne PL Gel $5 \mu\text{m}$,
- 2 colonnes PL Gel $5 \mu\text{m}$ Mixte C,
- 1 colonne PL Gel $5 \mu\text{m}$ -500 Å.

15

On a réalisé la détection à l'aide d'un réfractomètre " Waters 410 ".

On a déterminé les masses molaires par calibration universelle en utilisant des étalons de polystyrène certifiés par " Polymer Laboratories " et une double détection avec réfractomètre et couplage au viscosimètre.

20

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

25

b) Pour les copolymères insolubles à température ambiante dans le tétrahydrofuranne, les masses molaires ont été déterminées dans le 1,2,4-trichlorobenzène. On les a tout d'abord dissous à chaud (4 h 00 à 150°C), puis on les a injectés à 150°C avec un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ dans un chromatographe " Waters Alliance GPCV 2000 " équipé de trois colonnes " Styragel " (2 colonnes " HT6E " et 1 colonne " HT2 ").

30

On a effectué la détection à l'aide d'un réfractomètre " Waters ".

On a déterminé les masses molaires par calibration relative en utilisant des étalons polystyrène certifiés par " Polymer Laboratories ".

DETERMINATION DES FRACTIONS MOLAIRES

On se reportera à l'article « Investigation of ethylene/butadiene copolymers microstructure by ^1H and ^{13}C NMR, Llauro M. F., Monnet C., Barbotin F., Monteil V., Spitz R., Boisson C., *Macromolecules* 2001,34, 6304-6311 », pour une description détaillée des techniques de RMN ^1H et de RMN ^{13}C qui ont été précisément utilisées dans la présente demande pour déterminer les fractions molaires de ces unités *trans*-1,2 cyclohexane, ainsi que les unités éthylène, butadiène 1,4-*cis* et butadiène 1,4-*trans*.

DETERMINATION DE LA CRISTALLINITE

La mesure de taux de cristallinité se fait par comparaison de l'enthalpie de fusion observée dans le cas des EBR. Ce phénomène endothermique est observé lors de l'analyse du thermogramme de la mesure DSC (Differential Scanning Calorimetry). La mesure se fait par balayage aller/retour de -150°C à 200°C sous atmosphère inerte (hélium) avec une rampe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le signal correspondant au phénomène endothermique (fusion) est intégré et le taux de cristallinité est le rapport entre l'enthalpie mesurée et celle du polyéthylène parfaitement cristallin (290J/g)

$\% \text{Cristallinité} = (\text{Enthalpie mesurée en J/g}) / (\text{enthalpie théorique d'un polyéthylène 100\% cristallin en J/g})$

20

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE

La température de transition vitreuse, T_g , est mesurée dans la présente demande par la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur un appareil de dénomination « Setaram DSC 131 ». Le programme de température utilisé correspond à une montée en température de -120°C à 150°C à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. On pourra se référer à la méthode décrite dans la demande WO 2007/054224 (page 11).

25

EXEMPLES

La série d'exemples ci-dessous est destinée à illustrer quelques modes de réalisation de l'invention.

30

Exemple 1 : Effet de la concentration en monomères

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la concentration en monomères sur l'activité catalytique et en conséquence sur la productivité estimée pour un procédé continu pour une
5 température de polymérisation de 80°C.

La productivité est exprimée en gramme de copolymère par gramme de métallocène du système catalytique.

Les essais de polymérisation ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- 10 • Réacteur batch de volume utile : 5L, alimenté en butadiène et éthylène avec QnE, QnB, QmE et QmB constants ;
- $QnE/(QnE+QnB) = 81\%$
- Solvant : 1,5 kg de méthyl cyclohexane
- Système catalytique : $1,4 \times 10^{-4}$ mol de métallocène et $3,1 \times 10^{-4}$ mol de co-catalyseur
- Temps de séjour : 40min (pour l'estimation de la productivité du procédé continu)
- 15 • %M = Concentration en monomères défini par quantité massique de butadiène et éthylène dans le milieu réactionnel total

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

%M	Activité (kg/h.mol)	Productivité (g/g)
5%	516	538
4%	579	604
4%	452	471
16%	913	952
15%	734	765
26%	2004	2089
5%	484	505
22%	1952	2034
22%	2398	2500
22%	1909	1990
22%	2007	2092
36%	3465	3612
6%	617	644
6%	632	659
21%	2145	2235
21%	2251	2347
47%	5471	5703

Tableau 1

On constate que l'activité catalytique, et ainsi la productivité, augmente avec la concentration en monomères (%M). À 80°C, une productivité supérieure à 1000 g/g est obtenue pour une concentration en monomères supérieure à 16%.

5

On a également étudié l'impact de l'augmentation de la température. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Température (°C)	%M	Activité (kg/h.mol)	Productivité (g/g)
100	43%	21137	22034
120	38%	36923	38489

Tableau 2

10

On constate que la mise en œuvre du procédé avec une concentration en monomères forte et une température de polymérisation élevée permet d'atteindre des productivités très intéressantes d'un point de vue industriel.

15

Exemple 2 : Effet de la température sur l'IP en fonction de la concentration en monomères dans le milieu réactionnel

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la température de polymérisation visée sur l'indice de polydispersité du copolymère obtenu pour différentes conversions.

20

Les essais de polymérisation du tableau ci-dessus ont été réalisés dans les conditions suivantes :

25

- Réacteur batch de volume utile : 5L, alimenté en butadiène et éthylène avec QnE, QnB, QmE et QmB constants ;
- $QnE/(QnE+QnB) = 81\%$
- Solvant : 1,5 kg de méthyl cyclohexane
- Système catalytique : $1,4 \times 10^{-4}$ mol de metallocène et $3,1 \times 10^{-4}$ mol de co-catalyseur
- Temps de séjour : supérieur à 20min (paramètre peu important pour la mesure de l'Ip)
- %M = Concentration en monomères défini par quantité massique de butadiène et

30

éthylène dans le milieu réactionnel total

Les résultats sont reportés dans les tableaux ci-dessous :

Température de polymérisation (°C)	%M	Ip
80	4%	1,45
80	4%	1,46
80	3%	1,41
80	4%	1,51
80	4%	1,46
80	5%	1,35
80	4%	1,47
80	4%	1,45
80	15%	1,51
80	5%	1,63
70	7%	1,51
90	6%	1,44
80	6%	1,37
80	6%	1,51
100	6%	1,96
120	5%	1,96
70	6%	1,46

Tableau 3

Température de polymérisation (°C)	%M	Ip
80	22%	1,61
80	22%	1,63
80	21%	1,63
80	21%	1,63
80	47%	1,43
120	17%	1,51
100	43%	1,44
120	38%	1,60
80	48%	1,35
100	46%	1,43
120	43%	1,37

5

Tableau 4

Pour des concentrations en monomères dans le milieu réactionnel inférieures à 15% en poids et au-delà de 100°C, les réactions de β -H élimination deviennent significatives (tableau 3 –

exemples comparatifs). En augmentant la concentration en monomères au-delà de 15%, nous n'observons plus la présence de réactions de β -H élimination (tableau 4 – exemples selon l'invention). Ainsi, de manière surprenante, une concentration élevée en monomères dans le milieu réactionnel de polymérisation permet de travailler à températures élevées tout
 5 en maîtrisant les réactions secondaires de type β -H élimination.

Exemple 3 : microstructure de copolymère – procédé continu versus procédé semi-continu

10

Dans la demande de brevet FR15/62573 (non publiée), le procédé semi-continu à température constante et à pression éthylène et pression butadiène constantes conduit à l'obtention d'une répartition homogène des différentes unités constitutives de copolymères de l'éthylène et du butadiène.

15

Dans les données qui suivent nous montrons que le procédé continu conduit aux mêmes copolymères que ceux qui sont accessibles avec le procédé semi-continu de la demande de brevet FR15/62573 (non publiée).

Les conditions de polymérisation de l'éthylène et butadiène selon l'invention impliquent
 20 que la concentration de chacun des deux monomères dans le milieu réactionnel reste constante. Ceci est le cas du procédé semi-continu de la demande de brevet FR15/62573 et de la présente invention.

Pour toute réaction d'ordre supérieur ou égal à 1 par rapport aux monomères, l'homme du métier déduit, de manière trivial, que les vitesses d'insertion de chaque unité dans la
 25 chaîne restent également constantes pendant toute la durée de la polymérisation.

Dans le cas particulier de l'invention, la prédiction de la microstructure est calculée par les équations suivantes :

$$\%motifs_E = \frac{R_1 + R_3 + R_4 + R_6 - 2R_8 + R_9}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7 - 2R_8 + R_9}$$

$$\%motifs_B = \frac{R_2 + R_5 + R_7 - R_8}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7 - 2R_8 + R_9}$$

$$\%motifs_C = 1 - \%motifs_E - \%motifs_B$$

Où :

- %motifs_E est le pourcentage molaire des motifs éthyléniques dans la chaîne
 - %motifs_B est le pourcentage molaire des motifs butadiéniques (1,4 et 1,2) dans la chaîne
- 5
- %motifs_C est le pourcentage molaire des motifs cycliques dans la chaîne
 - Et R1 à R9 calculé comme ci-dessous

$$\begin{aligned}
 R1 &= k_1 \%PE[E] \\
 R2 &= k_2 \%PE[B] \\
 R3 &= k_3 \%PB[E] \\
 R4 &= k_1 \%PBE[E] \\
 R5 &= k_2 \%PBE[B] \\
 R6 &= k_1 \%PBEE[E] \\
 R7 &= k_2 \%PBEE[B] \\
 R8 &= k_4 \%PBEE \\
 R9 &= k_5 \%PC[E]
 \end{aligned}$$

Où :

- 10
- k_1 à k_5 ce sont des constantes
 - [E], [B] sont les concentrations d'éthylène, butadiène en mol/L
 - %PE, %PB, %PBE, %PBEE et %PC calculés selon le système d'équations ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 \frac{\%PE}{\%PB} &= \left(\frac{k_1^2 k_3 [E]^3}{k_2 (k_1 [E] + k_2 [B] + k_4) (k_1 [E] + k_2 [B]) [B]} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_1 k_3 k_4 [E]^2}{k_2 (k_1 [E] + k_2 [B] + k_4) (k_1 [E] + k_2 [B]) [B]} \right) \\
 \frac{\%PBE}{\%PB} &= \frac{k_3 [E]}{k_1 [E] + k_2 [B]} \\
 \frac{\%PBEE}{\%PB} &= \frac{k_1 k_3 [E]^2}{(k_1 [E] + k_2 [B] + k_4) (k_1 [E] + k_2 [B])} \\
 \frac{\%PC}{\%PB} &= \frac{k_1 k_3 k_4 [E]}{k_5 (k_1 [E] + k_2 [B] + k_4) (k_1 [E] + k_2 [B])} \\
 \%PB &= \frac{1}{1 + \frac{\%PE}{\%PB} + \frac{\%PBE}{\%PB} + \frac{\%PBEE}{\%PB} + \frac{\%PC}{\%PB}}
 \end{aligned}$$

- 15
- Où les valeurs de k_2 , k_3 , k_4 et k_5 sont mesurées expérimentalement et puis rapportées à k_1 .

Le tableau ci-après représente des valeurs typiques des valeurs k_2 , k_3 , k_4 et k_5 rapportées à k_1 pour les systèmes catalytiques utilisables selon le procédé de polymérisation décrit dans l'invention.

	Valeur Exemple	Valeur minimale	Valeur maximale
k_1/k_1	1.00		
k_2/k_1	1.60	1	5
k_3/k_1	160.00	0,02	300
k_4/k_1	0.80	0,1	2
k_5/k_1	80.00	0,01	200

Tableau 5

Ce modèle mathématique permet de prévoir la répartition des unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane d'un élastomère produit selon l'invention en fonction des constantes k_1 à k_5 et de la composition molaire d'éthylène et de butadiène dans la phase liquide.

Les figures 2A et 2B montrent qu'en termes de microstructure, le copolymère obtenu par le procédé continu selon l'invention présente la même microstructure que le copolymère obtenu par le procédé semi-continu de la demande de brevet FR15/62573 (non publiée), les concentrations relatives mises en jeu étant identiques dans les deux cas, que la pression du réacteur soit de 8,5 bar (Figure 2A) ou de 70 bar (figure 2B).

Cependant le procédé continu de polymérisation est plus productif par unité de volume de réacteur, en comparaison au procédé semi-continu de la demande de brevet FR15/62573 (non publiée). La figure 3 montre la productivité du procédé continu et semi-continu à iso-conditions opératoires (conditions du calcul : temps de séjours=40min et éthylène à 80% molaire, extrapolable quel que soit le temps de séjours et la quantité molaire d'éthylène). Pour le procédé semi-continu, les temps d'arrêt simulés varient entre 20 et 60 minutes.

Les réacteurs semi-continus ont des temps d'arrêts ou temps morts vis-à-vis de la polymérisation (temps de charge, temps de décharge, temps de nettoyage). Ces temps pénalisent la productivité du procédé.

La productivité est définie par les équations suivantes :

$$Prod_{procédé\ continu} = \frac{Act([M],T)tds}{PM(C)}$$

$$Prod_{\text{procédé semi-continu}} = \frac{Act([M],T)tds}{PM(C)} \frac{tds}{tds+tm}$$

Où t_m est le temps d'arrêt du réacteur semi-continu. Ce t_m est toujours supérieur à 0 et habituellement d'au moins 20min.

La figure 3 montre que le procédé continu est toujours plus productif que le procédé semi-continu.

Exemple 4 : microstructure du copolymère obtenu par le procédé selon l'invention

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la concentration en monomères sur la microstructure du copolymère obtenu pour différentes températures.

Les essais de polymérisation du tableau ci-dessus ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Réacteur batch de volume utile : 5L, alimenté en butadiène et éthylène avec QnE, QnB, QmE et QmB constants ;
- Solvant : 1,5 kg de méthyl cyclohexane
- Système catalytique : $1,4 \times 10^{-4}$ mol de metallocène et $3,1 \times 10^{-4}$ mol de co-catalyseur
- Temps de séjour : supérieur à 20min (paramètre peu important pour la détermination de la microstructure)
- %M = Concentration en monomères défini par quantité massique de butadiène et éthylène dans le milieu réactionnel total

T poly visée (°C)	QnE/(QnE+QnB)	%M	%PB1-2	%PB1-4	%PE	% Cycles
Selon le procédé de l'invention						
80	81%	15%	13%	5%	78%	3%
80	81%	16%	11%	5%	80%	4%
80	80%	21%	17%	7%	73%	3%
80	80%	21%	17%	7%	73%	3%
80	81%	22%	16%	6%	75%	3%
80	81%	22%	13%	6%	77%	4%
80	90%	19%	6%	3%	88%	3%
80	81%	22%	15%	6%	75%	4%

80	81%	22%	14%	6%	76%	4%
80	81%	23%	14%	6%	77%	4%
80	81%	26%	12%	7%	78%	4%
80	81%	36%	15%	6%	76%	3%
80	80%	47%	17%	6%	75%	2%
80	80%	48%	17%	6%	75%	2%
80	81%	48%	17%	6%	76%	2%
80	60%	29%	23%	10%	63%	3%
80	90%	31%	13%	4%	81%	2%
80	60%	31%	9%	25%	63%	3%
80	90%	43%	11%	4%	83%	2%
80	60%	49%	26%	9%	64%	2%
80	60%	52%	23%	9%	65%	2%
100	80%	43%	16%	6%	75%	3%
100	80%	46%	16%	6%	76%	3%
120	80%	17%	12%	7%	76%	5%
120	80%	38%	14%	6%	77%	3%
120	80%	43%	14%	6%	77%	3%
Hors invention						
70	80%	6%	14%	7%	72%	7%
70	81%	7%	15%	7%	73%	6%
80	81%	3%	9%	6%	76%	9%
80	81%	4%	7%	6%	78%	10%
80	81%	4%	11%	6%	76%	7%
80	81%	4%	10%	6%	76%	7%
80	81%	4%	9%	7%	77%	7%
80	81%	4%	10%	7%	76%	7%
80	81%	4%	9%	5%	79%	7%
80	81%	4%	8%	6%	77%	10%
80	81%	4%	10%	6%	77%	7%
80	81%	5%	10%	6%	77%	7%
80	81%	5%	10%	6%	77%	7%
80	90%	5%	6%	4%	85%	5%
80	81%	6%	14%	7%	73%	7%
80	80%	6%	12%	6%	74%	8%
80	60%	9%	10%	21%	63%	6%
90	81%	6%	12%	7%	74%	8%
100	80%	6%	8%	7%	77%	9%
120	80%	5%	6%	6%	79%	8%

Tableau 6

- PB1-2 unités 1,2 du butadiène
- PB1-4 unités 1,4, de configuration trans ou cis, du butadiène
- 5 PE unités éthylène
- Cycles unités trans-1,2-cyclohexane

Les pourcentages en chacune de ces unités sont des pourcentages molaires.

- On constate que la teneur en unités *trans*-1,2-cyclohexane diminue lorsque la concentration
- 10 en monomères, %M, augmente.

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse d'un copolymère d'éthylène et de butadiène, **caractérisé en ce**
5 **que** le procédé est continu et comprend les étapes concomitantes suivantes
- a. Alimenter au moins un réacteur de polymérisation agité avec un mélange d'éthylène, de butadiène, de solvant hydrocarboné et de système catalytique permettant la formation d'unités cycliques *trans*-1,2-cyclohexane dans la chaîne polymère avec un ratio molaire d'éthylène sur la somme des monomères éthylène et butadiène, défini par $QnE/(QnE + QnB)$, avec QnE le débit molaire d'éthylène et QnB le débit molaire de butadiène, variant de 0,5 à 0,99 ; la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation étant d'au moins 10% en poids par rapport au poids total ;
10 la pression de fonctionnement du réacteur est supérieure ou égale à la pression de vapeur saturante du milieu réactionnel de polymérisation ;
- b. Récupérer le copolymère d'éthylène et de butadiène, ce copolymère comprend, répartis statistiquement, des unités éthylène, des unités butadiène, des unités *trans*-1,2-cyclohexane, la fraction molaire d'unités éthylène dans ledit copolymère étant égale ou supérieure à 50%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.
15
20
- 25 2. Procédé de synthèse selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ratio molaire d'éthylène, $(QnE/(QnE+QnB))$, varie de 0,70 à 0,99.
3. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport de débit massique de monomères et du mélange, défini par $(QmE+QmB)/(Qm \text{ total})$, avec QmE le débit massique d'éthylène et QmB le débit massique de butadiène et $Qm \text{ total}$ le débit massique du mélange, varie de 0,15 à 0,95, avantageusement ledit rapport de débit massique de monomères et du mélange est constant.
30

4. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le temps de séjour par réacteur de polymérisation est inférieur à 120 min, avantageusement le temps de séjour est compris entre 15 min et 40 min.
- 5 5. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que N réacteurs, où N varie de 2 à moins de 10, sont montés en série et
- Le premier réacteur (réacteur 1) est alimenté en éthylène, butadiène, en solvant et en système catalytique, en respectant le ratio molaire d'éthylène et le rapport des débits massiques définis dans les revendications précédentes et sa sortie alimente
- 10 le réacteur suivant ;
- Le dernier réacteur (réacteur N) est alimenté à partir du réacteur qui le précède (réacteur N-1), et sa sortie alimente l'étape de récupération de polymère ;
 - Chaque réacteur entre le premier et le dernier (quand N est supérieur à 2), est alimenté par la sortie du réacteur qui le précède (réacteur N-1) et sa sortie alimente
- 15 le réacteur qui lui succède (réacteur N+1).
6. Procédé de synthèse selon la revendication précédente, caractérisé en ce que chaque réacteur, après le premier, est également alimenté par un flux d'appoint en éthylène, butadiène afin que la concentration en monomères soit identique à chaque entrée de
- 20 réacteur.
7. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est d'au moins 15% en poids par rapport au poids total,
- 25 avantageusement d'au moins 20% en poids.
8. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de polymérisation est comprise entre 50°C et 90°C.
- 30 9. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la température de polymérisation est supérieure ou égale à 90°C et la concentration en monomères éthylène et butadiène dans le milieu réactionnel de polymérisation est d'au moins 15% en poids par rapport au poids total.

10. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réacteur de polymérisation est un réacteur monophasique liquide.
11. Procédé de synthèse selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la
5 pression de fonctionnement du réacteur est supérieure d'au moins 5 bars à la pression de vapeur saturante du mélange alimenté au réacteur de polymérisation.
12. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le réacteur de polymérisation est un réacteur bi-phasique gaz/liquide et la pression de
10 fonctionnement du réacteur est égale à la pression de vapeur saturante du mélange.
13. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant hydrocarboné est choisi parmi les alcanes en C₂ à C₃₀, les alcanes ramifiés en C₄ à C₃₀, les alcanes cycliques en C₅-C₆, les alcanes cycliques ramifiés
15 en C₆-C₃₀, les solvants aromatiques en C₆-C₃₀ et les mélanges de ces produits.
14. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système catalytique comprend au moins deux constituants, d'une part un métallocène répondant à la formule (I) :
20
- $$[P(Cp^1)(Cp^2)Met] \quad (I)$$
- avec :
- Met étant un groupe comportant :
- au moins un atome de scandium, yttrium ou un atome de lanthanide, dont le numéro atomique va de 57 à 71,
 - 25 ○ au moins un ligand monovalent, appartenant au groupe des halogènes, tel que le chlore, l'iode, le brome, le fluor, au groupe des amidures, des alkyles ou des borohydrures
 - éventuellement d'autres constituants tels que des molécules complexantes, appartenant au groupe des éthers ou des amines,
- 30 P étant un groupe, à base d'au moins un atome de silicium ou de carbone, pontant les deux groupes Cp¹ et Cp²
- Cp¹ et Cp², sont identiques entre eux ou différents l'un de l'autre
- lorsque Cp¹ et Cp² sont identiques entre eux, ils sont choisis parmi les indényles substitués en position 2, tels que le 2-méthylindène, le 2-phénylindène, parmi les

fluorényles, substitués ou non, tel que le fluorényle, le 2,7-ditertiobutyl-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyl-fluorényle,

- 5 ○ lorsque Cp^1 et Cp^2 sont différents entre eux, Cp^1 est choisi parmi les fluorényles, substitués ou non, tel que le fluorényle, le 2,7-ditertiobutyl-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyl-fluorényle, Cp^2 est choisi parmi les cyclopentadiényles substitués en position 2 et 5, tels que le tétraméthylcyclopentadiène, parmi les indényles substitués en position 2, tels que le 2-méthylindène, le 2-phénylindène, parmi les fluorényles substitués, tels que le 2,7-ditertiobutyl-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyl-fluorényle.

10

d'autre part un co-catalyseur étant un alkyl magnésium, un alkyl lithium, un alkyl aluminium, un réactif de Grignard, ou un mélange de ces constituants.

15 15. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la microstructure du copolymère obtenu est homogène et ainsi la concentration molaire en chacune des unités est constante tout le long de la chaîne du copolymère.

20 16. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans le copolymère obtenu la fraction molaire d'unités éthylène varie de 50% en moles à 95% en moles, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

25 17. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans le copolymère obtenu la fraction molaire d'unités *trans*-1,2-cyclohexane est inférieure ou égale à 6%, par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et *trans*-1,2-cyclohexane.

30 18. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère obtenu a un taux de cristallinité inférieure à 20%, avantageusement inférieure à 10%.

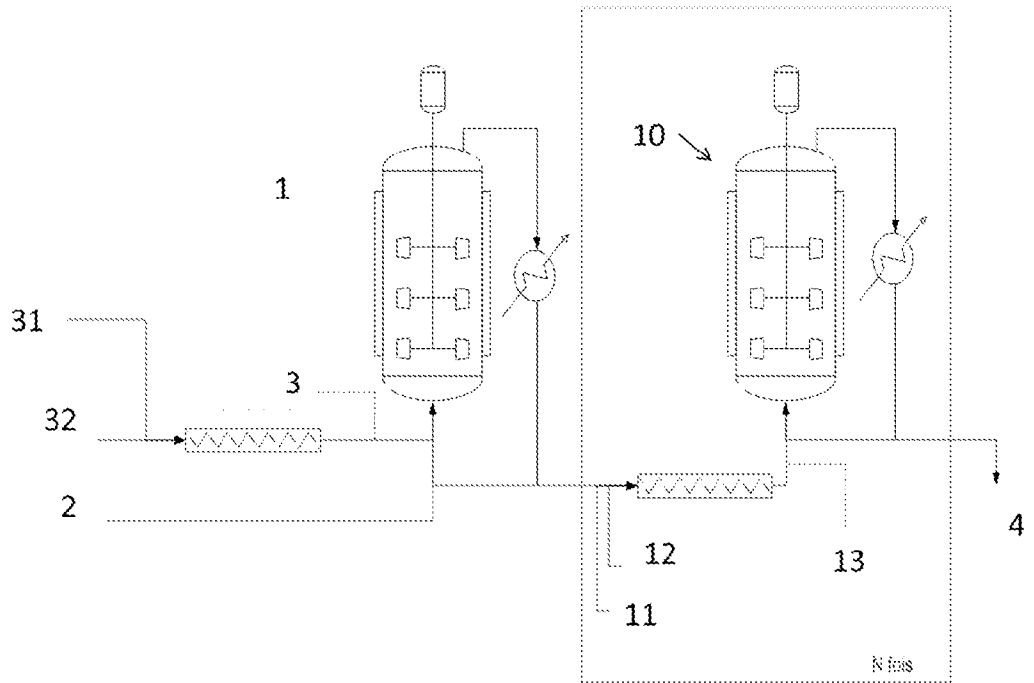


Fig. 1

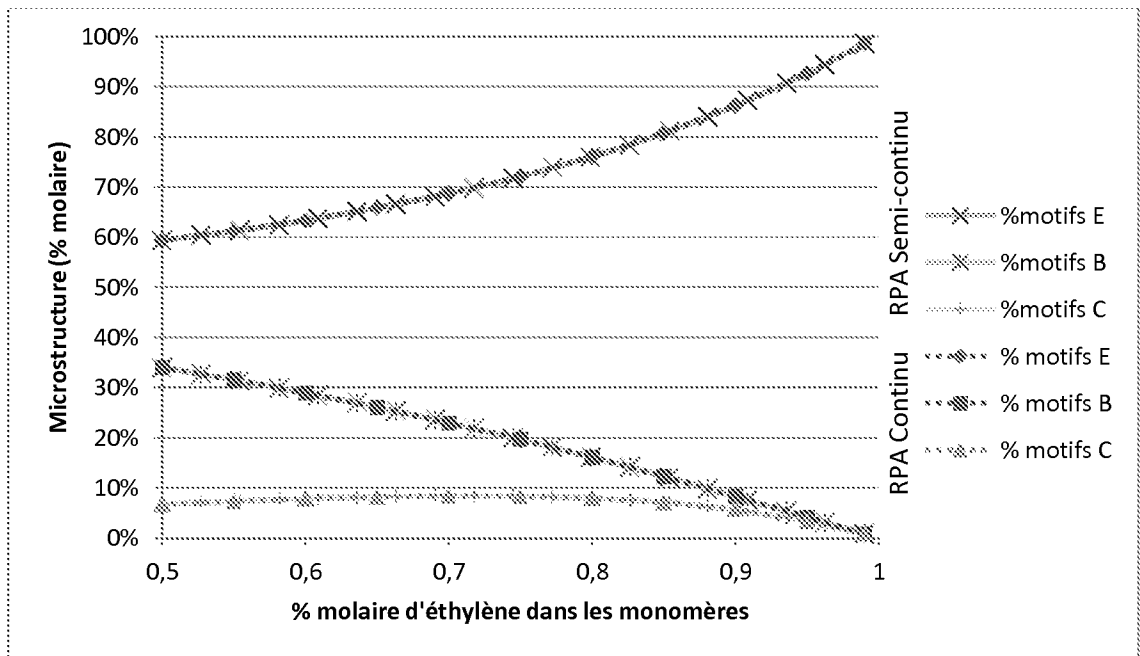


Fig. 2A

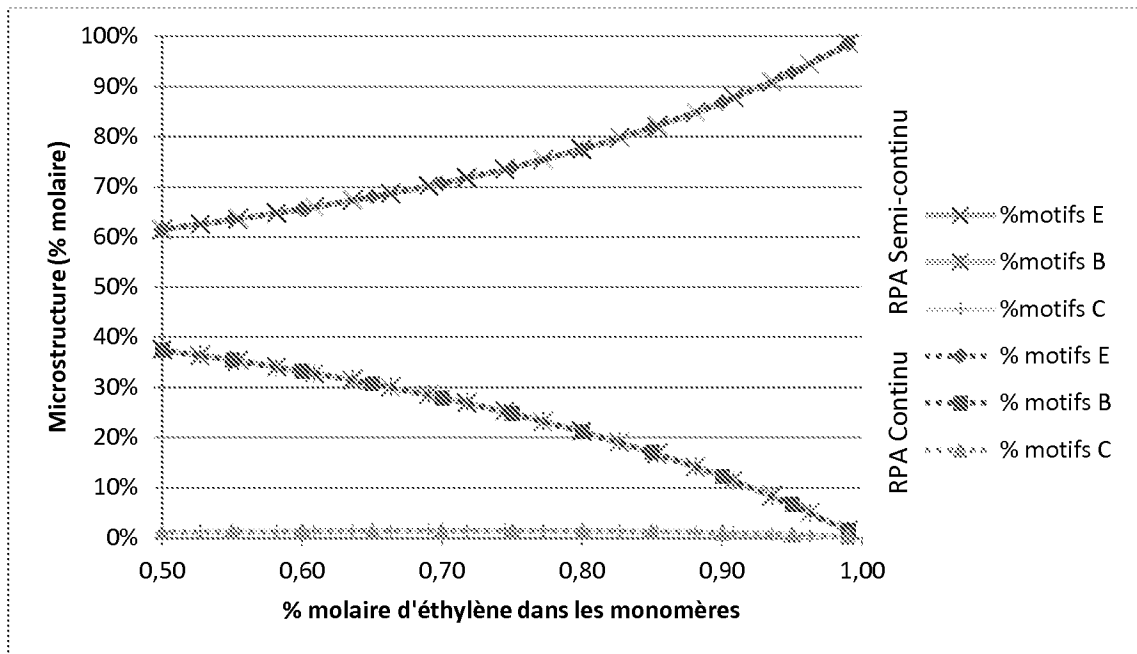


Fig. 2B

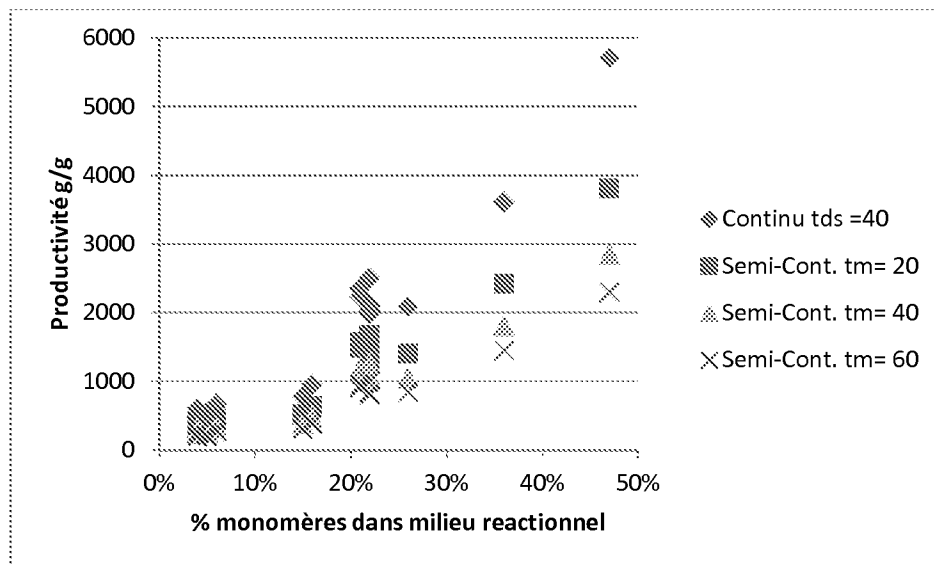


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F210/02 C08F236/06 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, 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	EP 1 829 901 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ARKEMA FRANCE [FR]) 5 September 2007 (2007-09-05) example 2; tables II-III -----	1
X	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 April 2004 (2004-04-29) essais 1-9, tableaux 1-3 ----- -/--	1

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 12 July 2018	Date of mailing of the international search report 20/07/2018
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 Gamb, Véronique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050947

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>THUILLIEZ J ET AL: "ansa-Bis(fluorenyl)neodymium Catalysts for Cyclopolymerization of Ethylene with Butadiene", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 42, no. 11, 9 June 2009 (2009-06-09), pages 3774-3779, XP001523727, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA9003852 page 3775, col. de droite, par. "polymerization procedure"; page 3775 page 3777, table 1, runs 1-6 page 3778, table 2, runs 7-10 -----</p>	1
X	<p>EP 1 954 705 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 13 August 2008 (2008-08-13) paragraph [0053]; examples 3,7; tables 1-3, 7-9 -----</p>	1
A	<p>FR 2 893 029 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 11 May 2007 (2007-05-11) page 14 - page 16; example 4; tables 1-3 -----</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1829901	A2	05-09-2007	AT 537196 T 15-12-2011
			BR 0004778 A 29-05-2001
			CA 2321362 A1 12-04-2001
			CN 1310188 A 29-08-2001
			EP 1092731 A1 18-04-2001
			EP 1829901 A2 05-09-2007
			FR 2799468 A1 13-04-2001
			JP 4806784 B2 02-11-2011
			JP 2001294607 A 23-10-2001
			KR 20010050962 A 25-06-2001
			US 6569799 B1 27-05-2003
			US 2003004287 A1 02-01-2003
			WO 2004035639
BR 0315380 A 23-08-2005			
CA 2502345 A1 29-04-2004			
CN 1711292 A 21-12-2005			
CN 101045770 A 03-10-2007			
EP 1554321 A1 20-07-2005			
JP 5301073 B2 25-09-2013			
JP 2006503141 A 26-01-2006			
KR 20050101157 A 20-10-2005			
RU 2312870 C2 20-12-2007			
US 2005239639 A1 27-10-2005			
WO 2004035639 A1 29-04-2004			
EP 1954705	A2	13-08-2008	
			BR PI0618384 A2 30-08-2011
			CN 101309927 A 19-11-2008
			CN 102863577 A 09-01-2013
			EP 1954705 A2 13-08-2008
			FR 2893028 A1 11-05-2007
			JP 5586849 B2 10-09-2014
			JP 5848744 B2 27-01-2016
			JP 2009515015 A 09-04-2009
			JP 2014088405 A 15-05-2014
			KR 20080081270 A 09-09-2008
			KR 20140034324 A 19-03-2014
			KR 20150038491 A 08-04-2015
			US 2010022725 A1 28-01-2010
			US 2012165492 A1 28-06-2012
WO 2007054224 A2 18-05-2007			
FR 2893029	A1	11-05-2007	BR PI0618487 A2 30-08-2011
			CN 101341163 A 07-01-2009
			EP 1957506 A2 20-08-2008
			FR 2893029 A1 11-05-2007
			JP 5538721 B2 02-07-2014
			JP 2009514911 A 09-04-2009
			KR 20080081269 A 09-09-2008
			US 2009182104 A1 16-07-2009
			US 2012142905 A1 07-06-2012
WO 2007054223 A2 18-05-2007			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050947

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F210/02 C08F236/06 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, 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	EP 1 829 901 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ARKEMA FRANCE [FR]) 5 septembre 2007 (2007-09-05) exemple 2; tableaux II-III -----	1		
X	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 avril 2004 (2004-04-29) essais 1-9, tableaux 1-3 ----- -/--	1		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<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
<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:				
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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 12 juillet 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/07/2018		
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 Gamb, Véronique		

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	<p>THUILLIEZ J ET AL: "ansa-Bis(fluorenyl)neodymium Catalysts for Cyclopolymerization of Ethylne with Butadiene", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 42, no. 11, 9 juin 2009 (2009-06-09), pages 3774-3779, XP001523727, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA9003852 page 3775, col. de droite, par. "polymerization procedure"; page 3775 page 3777, table 1, runs 1-6 page 3778, table 2, runs 7-10 -----</p>	1
X	<p>EP 1 954 705 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 13 août 2008 (2008-08-13) alinéa [0053]; exemples 3,7; tableaux 1-3, 7-9 -----</p>	1
A	<p>FR 2 893 029 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 11 mai 2007 (2007-05-11) page 14 - page 16; exemple 4; tableaux 1-3 -----</p>	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050947

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1829901	A2	05-09-2007	AT 537196 T	15-12-2011
			BR 0004778 A	29-05-2001
			CA 2321362 A1	12-04-2001
			CN 1310188 A	29-08-2001
			EP 1092731 A1	18-04-2001
			EP 1829901 A2	05-09-2007
			FR 2799468 A1	13-04-2001
			JP 4806784 B2	02-11-2011
			JP 2001294607 A	23-10-2001
			KR 20010050962 A	25-06-2001
			US 6569799 B1	27-05-2003
			US 2003004287 A1	02-01-2003

WO 2004035639	A1	29-04-2004	AU 2003286138 A1	04-05-2004
			BR 0315380 A	23-08-2005
			CA 2502345 A1	29-04-2004
			CN 1711292 A	21-12-2005
			CN 101045770 A	03-10-2007
			EP 1554321 A1	20-07-2005
			JP 5301073 B2	25-09-2013
			JP 2006503141 A	26-01-2006
			KR 20050101157 A	20-10-2005
			RU 2312870 C2	20-12-2007
			US 2005239639 A1	27-10-2005
			WO 2004035639 A1	29-04-2004

EP 1954705	A2	13-08-2008	AT 548373 T	15-03-2012
			BR PI0618384 A2	30-08-2011
			CN 101309927 A	19-11-2008
			CN 102863577 A	09-01-2013
			EP 1954705 A2	13-08-2008
			FR 2893028 A1	11-05-2007
			JP 5586849 B2	10-09-2014
			JP 5848744 B2	27-01-2016
			JP 2009515015 A	09-04-2009
			JP 2014088405 A	15-05-2014
			KR 20080081270 A	09-09-2008
			KR 20140034324 A	19-03-2014
			KR 20150038491 A	08-04-2015
			US 2010022725 A1	28-01-2010
			US 2012165492 A1	28-06-2012
WO 2007054224 A2	18-05-2007			

FR 2893029	A1	11-05-2007	BR PI0618487 A2	30-08-2011
			CN 101341163 A	07-01-2009
			EP 1957506 A2	20-08-2008
			FR 2893029 A1	11-05-2007
			JP 5538721 B2	02-07-2014
			JP 2009514911 A	09-04-2009
			KR 20080081269 A	09-09-2008
			US 2009182104 A1	16-07-2009
			US 2012142905 A1	07-06-2012
WO 2007054223 A2	18-05-2007			
