

(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 mars 2021 (25.03.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/053295 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 210/02 (2006.01) C08F 236/22 (2006.01)
C08F 236/00 (2006.01) C08F 4/54 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) C08L 23/36 (2006.01)
C08L 47/00 (2006.01) C08L 91/06 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01) C08K 3/06 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01) C08K 5/18 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/3437 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 5/47 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), eurasién (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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2020/051603

(22) Date de dépôt international :

17 septembre 2020 (17.09.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1910302 18 septembre 2019 (18.09.2019) FR

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

(72) Inventeurs : MORESO, Emma ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DCJ/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). LAFAQUIERE, Vincent ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DCJ/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23 place des Carmes-Déchaux, DCJ/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: FUNCTIONAL ETHYLENE AND 1,3-DIENE COPOLYMERS

(54) Titre : COPOLYMERES D'ETHYLENE ET DE 1,3-DIENE FONCTIONNELS

(57) Abstract: The invention relates to an ethylene copolymer and a 1,3-diene copolymer of formula $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$, said copolymer having an amine function, and the symbol R representing a hydrocarbon chain having 3 to 20 carbon atoms. Such a copolymer improves the trade-off between the ethylene content in the polymer, its crystallinity and the stiffness of a rubber composition containing same.

(57) Abrégé: L'invention concerne un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène de formule $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$, lequel copolymère porte une fonction amine, le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone. Un tel copolymère améliore le compromis entre le taux d'éthylène dans le polymère, sa cristallinité et la rigidité d'une composition de caoutchouc le contenant.



WO 2021/053295 A1

Copolymères d'éthylène et de 1,3-diène fonctionnels

La présente invention concerne les copolymères d'éthylène et de 1,3-diène destinés à être utilisés dans des compositions de caoutchouc pour pneumatique.

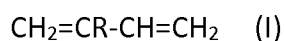
- 5 Les copolymères diéniques les plus largement utilisés dans la confection des pneumatiques sont les polybutadiènes, les polyisoprènes, en particulier le caoutchouc naturel, et les copolymères de 1,3-butadiène et de styrène.

Il a été proposé, notamment dans le document WO 2014114607, d'utiliser des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène dans des compositions de caoutchouc pour pneumatique.

- 10 Ces copolymères sont synthétisés par copolymérisation d'éthylène et du 1,3-butadiène en présence d'un système catalytique comprenant un métallocène de terre rare. Les compositions de caoutchouc renforcées de copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène sont notamment décrites pour une utilisation dans une bande de roulement d'un pneumatique. Ces compositions de caoutchouc diénique une fois réticulées présentent une rigidité bien
15 plus élevée que les compositions de caoutchouc diénique traditionnellement utilisées et peuvent donc s'avérer inappropriées pour certaines applications. Il existe donc un besoin de diminuer significativement la rigidité à cuit de telles compositions comprenant un caoutchouc diénique à base d'éthylène.

- 20 La Demanderesse a découvert un copolymère qui permet de résoudre les problèmes mentionnés.

Ainsi un premier objet de l'invention est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène de formule (I), lequel copolymère porte une fonction amine,

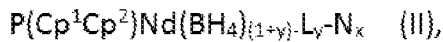
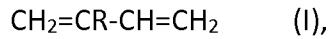


le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone.

- 25 Un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc qui comprend un copolymère conforme à l'invention, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel copolymère est un élastomère.

L'invention concerne aussi un pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

- 30 L'invention concerne également un procédé pour préparer un copolymère conforme à l'invention, lequel procédé comprend les étapes suivantes :
- a) la copolymérisation d'éthylène et d'un 1,3-diène de formule (I) en présence d'un système catalytique comprenant un métallocène de formule (II) et un organomagnésien de formule (III)



le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone, Cp¹ et Cp², identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par le groupe cyclopentadiényle de formule C₅H₄, le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈ et les groupes fluorényles substitués,

P étant un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp² et représentant un groupe ZR³R⁴, Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R³ et R⁴, identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle,

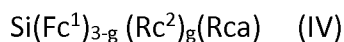
y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0,

x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,

L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,

N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane, R¹ et R², identiques ou différents, représentant un groupe carboné,

b) la réaction d'un agent de fonctionnalisation, composé de formule (IV), avec le copolymère obtenu à l'étape a),



les symboles Fc¹, identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome d'halogène,

les symboles Rc², identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée,

le symbole Rca représentant une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine,

g étant un nombre entier allant de 0 à 1,

c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

Description détaillée

Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

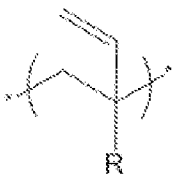
Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants d'un système catalytique ou d'une composition, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux.

Sauf indication contraire, les taux des unités résultant de l'insertion d'un monomère dans un copolymère sont exprimés en pourcentage molaire par rapport à la totalité des unités monomères du copolymère.

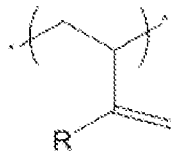
Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés.

- 5 Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les élastomères, les plastifiants, les charges ...

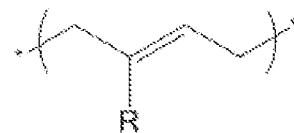
Le 1,3-diène de formule (I) comme définie plus haut et utile aux besoins de l'invention étant un 1,3 diène substitué, le 1,3-diène peut donner lieu à des unités de configuration 1,2 représentée par la formule (1), de configuration 3,4 représentée par la formule (2) et de configuration 1,4 dont la forme trans est représentée ci-après par la formule (3).



(1)



(2)



(3)

Comme cela est également bien connu, l'unité éthylène est une unité de motif $-(CH_2-CH_2)-$.

Le copolymère utile aux besoins de l'invention étant un copolymère d'éthylène et du 1,3-diène, les unités monomères du copolymère sont donc des unités résultant de la polymérisation de l'éthylène et du 1,3-diène. Le copolymère comprend donc des unités éthylène et des unités du 1,3-diène. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le 1,3-diène est un seul composé, c'est-à-dire un seul (en anglais « one ») 1,3-diène de formule (I) ou est un mélange de 1,3-diènes de formule (I), les 1,3-diènes du mélange se différenciant les uns des autres par le groupe représenté par le symbole R. Le copolymère utile aux besoins de l'invention est avantageusement un copolymère statistique selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

De préférence, le copolymère contient des unités éthylène qui représentent plus de 50% en moles des unités monomères du copolymère, c'est-à-dire plus de 50% en moles des unités éthylène et des unités du 1,3-diène. De manière très préférentielle, le copolymère contient des unités éthylène qui représentent au moins 60% en mole des unités monomères du copolymère. De manière plus préférentielle, le copolymère contient des unités éthylène qui représentent au moins 70% en mole des unités monomères du copolymère. Autrement dit, le copolymère contient préférentiellement plus de 50% en mole d'unités éthylène, plus préférentiellement au moins 60% en mole d'unités éthylène, encore plus préférentiellement au moins 70% en mole d'unités éthylène.

De préférence, le copolymère contient au plus 90% en mole d'unités éthylène, auquel cas les unités éthylène dans le copolymère représentent au plus 90% en mole des unités monomères du copolymère.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère contient au plus 85% en mole d'unités éthylène, auquel cas les unités éthylène dans le copolymère représentent au plus 85% en mole des unités monomères du copolymère.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, dans le copolymère conforme à l'invention, les unités éthylène représentent de 60 à 90% en mole des unités monomères du copolymère, avantageusement de 70 à 90% en mole des unités monomères du copolymère.

10 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, dans le copolymère conforme à l'invention, les unités éthylène représentent de 60 à 85% en mole des unités monomères du copolymère, avantageusement de 70 à 85% en mole des unités monomères du copolymère.

Dans la formule (I) du 1,3-diène, la chaîne hydrocarbonée représentée par le symbole R est une chaîne hydrocarbonée de 3 à 20 atomes de carbone. De préférence, le symbole R
15 représente une chaîne hydrocarbonée ayant 6 à 16 atomes de carbone.

La chaîne hydrocarbonée représentée par le symbole R peut être une chaîne saturée ou insaturée. De préférence, le symbole R représente une chaîne aliphatique. Elle peut être une chaîne linéaire ou ramifiée, auquel cas le symbole R représente une chaîne linéaire ou ramifiée. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est acyclique, auquel cas le symbole R
20 représente une chaîne acyclique. Mieux, le symbole R représente une chaîne hydrocarbonée acyclique insaturée et ramifiée. La chaîne hydrocarbonée représentée par le symbole R est avantageusement une chaîne acyclique insaturée et ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone, en particulier de 6 à 16 atomes de carbone. Très avantageusement, le 1,3-diène est le myrcène ou le β -farnésène.

25 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le 1,3-diène est le myrcène.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le 1,3-diène est le β -farnésène.

De préférence, le copolymère d'éthylène et du 1,3-diène présente une température de transition vitreuse inférieure à -35°C , de préférence comprise entre -90°C et -35°C .

30 Selon une première variante de l'invention, le copolymère contient des unités du 1,3-diène de configuration 1,2 ou 3,4, l'ensemble constitué par les unités du 1,3-diène de configuration 1,2 et les unités du 1,3-diène de configuration 3,4 représentant plus de 50% en mole des unités du 1,3-diène. En d'autres termes, selon cette première variante, les unités du 1,3-diène dans le copolymère sont à plus de 50% en mole des unités de
35 configuration 1,2 ou de configuration 3,4. Dans cette variante, le complément à 100% en mole des unités du 1,3-diène dans le copolymère est constitué tout ou partie d'unités du

1,3-diène de configuration 1,4. Selon cette première variante, préférentiellement plus de la moitié des unités du 1,3-diène de configuration 1,4 sont de configuration 1,4-trans, plus préférentiellement toutes les unités du 1,3-diène de configuration 1,4 sont de configuration 1,4-trans.

5 Selon une deuxième variante de l'invention, le copolymère contient des unités du 1,3-diène qui sont à plus de 50% de configuration 1,4. En d'autres termes, les unités du 1,3-diène de configuration 1,4 représentent plus de 50% en mole des unités du 1,3-diène. Dans cette variante, le complément à 100% en mole des unités du 1,3-diène dans le copolymère est constitué tout ou partie d'unités du 1,3-diène de configuration 1,2 ou 3,4. De préférence, les
10 unités du 1,3-diène de configuration 1,4 représentent plus de 70% en mole des unités du 1,3-diène. Avantageusement, les unités du 1,3-diène de configuration 1,4 sont pour plus de la moitié d'entre elles de configuration 1,4-trans, ce qui signifie que les unités du 1,3-diène de configuration 1,4-trans représentent plus de 50% en mole des unités du 1,3-diène de configuration 1,4.

15 La fonction amine portée par le copolymère est une fonction amine primaire, protégée ou non protégée, une fonction amine secondaire, protégée ou non protégée, ou une fonction amine tertiaire. Le groupe protecteur des fonctions amine est par exemple un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle.

De manière bien connue, la fonction amine primaire portée par le copolymère a pour
20 formule $-NH_2$, la fonction amine secondaire $-NHR_A$, la fonction amine tertiaire $-N(R_A)_2$, les symboles R_A , identiques ou différents, représentant chacun une chaîne hydrocarbonée. Dans le cas de la fonction amine tertiaire, les 2 R_A peuvent être reliés pour former un cycle.

De préférence, la fonction amine portée par le copolymère est une fonction amine tertiaire. Avantageusement, la fonction amine portée par le copolymère est une amine tertiaire de
25 formule $-N(R_A)_2$ dans laquelle chaque R_A représente un alkyle, préférentiellement un méthyle ou un éthyle.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le copolymère porte en outre une deuxième fonction différente d'une fonction amine. La deuxième fonction portée par le copolymère est de préférence une fonction silanol ou une fonction
30 alcoxysilane.

Selon une première variante du mode de réalisation particulier dans lequel le copolymère porte une deuxième fonction, le copolymère porte un groupe fonctionnel de formule (III-a)
 $Si(OR')_{2-f}(R'')_f(Ra'')$ (III-a)

les symboles R' , identiques ou différents, représentant un alkyle,
35 les symboles R'' , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée,
le symbole Ra'' représentant une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine, f étant un nombre entier allant de 0 à 1.

Selon cette première variante, la deuxième fonction est une fonction alcoxysilane. Dans la formule (III-a), les symboles R' sont préférentiellement un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone, plus préférentiellement un méthyle ou un éthyle, encore plus préférentiellement un méthyle. Les symboles R'' sont avantageusement méthyle ou éthyle, plus particulièrement méthyle.

Selon une deuxième variante du mode de réalisation particulier dans lequel le copolymère porte une deuxième fonction, le copolymère porte un groupe fonctionnel de formule (III-b)

le symbole R'' représentant un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée,

le symbole Ra'' représentant une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine.

Selon cette deuxième variante, la deuxième fonction est une fonction silanol.

Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles R'' dans les formules (III-a) et (III-b), on peut citer les alkyles, notamment ceux ayant 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement méthyle ou éthyle, plus préférentiellement méthyle. De préférence, les symboles R'', identiques ou différents, représentent un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone dans les formules (III-a) et (III-b).

A titre de groupe fonctionnel porté par le copolymère et comportant une fonction amine et une fonction alcoxysilane, on peut citer les groupes 3-(N,N-diméthylamino)propyl-diméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiéthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxy-éthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyl-éthoxyéthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyméthylsilyle, 3-aminopropyléthoxyéthylsilyle, 3-aminopropyléthoxyéthylsilyle.

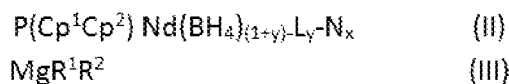
A titre de groupe fonctionnel porté par le copolymère et comportant une fonction amine et une fonction silanol, on peut aussi citer la forme silanol des groupes fonctionnels précédemment cités qui contiennent une et une seule (*en anglais* « one ») fonction éthoxy ou méthoxy, la forme silanol pouvant être obtenue par hydrolyse de la fonction éthoxy ou méthoxy. A ce titre conviennent les groupes 3-(N,N-diméthylamino)propylméthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propyl-éthylsilanol, 3-aminopropylméthylsilanol, 3-aminopropyléthylsilanol.

Selon un mode de réalisation très préférentiel de l'invention, le groupe fonctionnel porté par le copolymère et comportant une fonction amine et alcoxysilane est de formule (III-a) dans laquelle f est égal à 0. Selon ce mode de réalisation très préférentiel, conviennent tout particulièrement les groupes pour lesquels R' est un méthyle ou un éthyle, comme par exemple les groupes 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiéthoxysilyle. Conviennent aussi les formes protégées de la fonction amine des groupes

fonctionnels cités dans la liste précédente par un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle.

Selon un mode de réalisation encore plus préférentiel de l'invention, le groupe fonctionnel porté par le copolymère et comportant une fonction amine et alcoxysilane est de formule (III-a) dans laquelle f vaut 0 et R' est un méthyle. Selon ce mode de réalisation encore plus préférentiel, conviennent tout particulièrement les groupes 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, ainsi que les formes protégées de la fonction amine du 3-aminopropyldiméthoxysilyle par un triméthylsilyle ou un terbutyldiméthylsilyle.

- 5 (III-a) dans laquelle f vaut 0 et R' est un méthyle. Selon ce mode de réalisation encore plus préférentiel, conviennent tout particulièrement les groupes 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, ainsi que les formes protégées de la fonction amine du 3-aminopropyldiméthoxysilyle par un triméthylsilyle ou un terbutyldiméthylsilyle.
- 10 Le copolymère peut être préparé par un procédé qui comprend une étape a) et une étape b). L'étape a) est la copolymérisation de l'éthylène et du 1,3-diène utile aux besoins de l'invention en présence d'un système catalytique comprenant un métallocène de formule (II) et un organomagnésien de formule (III)



- 15 Cp¹ et Cp², identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par le groupe cyclopentadiényle de formule C₅H₄, le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈ et les groupes fluorényles substitués,

P étant un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp² et représentant un groupe ZR³R⁴, Z

- 20 représentant un atome de silicium ou de carbone, R³ et R⁴, identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle,

y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0,

x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,

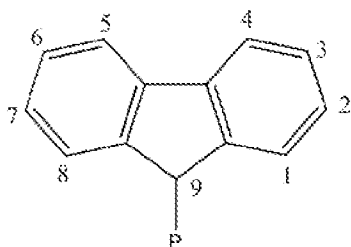
- 25 L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,

N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane, R¹ et R², identiques ou différents, représentant un groupe carboné.

- 30 A titre de groupes fluorényles 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 fluorènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

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

attaché le pont P.



Le groupe P pontant les deux groupes Cp¹ et Cp² désigne de préférence le groupe SiMe₂.

5 Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température allant de 20 à 80°C pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes. Le système catalytique est généralement préparé dans un solvant hydrocarboné, aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène.
10 Généralement après sa synthèse, le système catalytique est utilisé en l'état dans le procédé de synthèse du copolymère conforme à l'invention.

Alternativement, le système catalytique peut être préparé par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2017093654 A1 ou dans la demande de brevet WO 2018020122 A1. Selon cette alternative, le système catalytique contient en outre un
15 monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué, auquel cas le système catalytique est à base au moins du métallocène, de l'organomagnésien et du monomère de préformation. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température de 20 à 80°C pendant 10 à 20 minutes pour obtenir un premier produit de
20 réaction, puis avec ce premier produit de réaction on fait réagir à une température allant de 40 à 90°C pendant 1h à 12h le monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué. Le système catalytique ainsi obtenu peut être utilisé de suite dans le procédé conforme à l'invention ou être stocké sous atmosphère inerte avant son utilisation dans le procédé conforme à l'invention.

25 Le métallocène utilisé pour préparer le système catalytique peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme par exemple cela est décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223. Le métallocène peut être préparé de façon
30 traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223, notamment par réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un borohydrure de terre rare dans un solvant adapté, tel un éther, comme le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou tout autre

solvant connu de l'homme de l'art. Après réaction, le métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de l'homme de l'art, telles que la filtration ou la précipitation dans un second solvant. Le métallocène est au final séché et isolé sous forme solide.

- 5 Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse du métallocène et celle du système catalytique ont lieu dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte. Typiquement, les réactions sont conduites à partir de solvants et de composés anhydres sous azote ou argon anhydre.

10 L'organomagnésien utile aux besoins de l'invention est de formule MgR^1R^2 dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe carboné. On entend par groupe carboné un groupe qui contient un ou plusieurs atomes de carbone. De préférence, R^1 et R^2 contiennent 2 à 10 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, R^1 et R^2 représentent chacun un alkyle. L'organomagnésien est avantageusement un dialkylmagnésien, mieux le butyléthylmagnésium ou le butyloctylmagnésium, encore mieux le butyloctylmagnésium.

15 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le rapport molaire de l'organomagnésien sur le métal Nd constituant le métallocène est de préférence compris dans un domaine allant de 1 à 100, de manière plus préférentielle est supérieur ou égal à 1 et inférieur à 10. La plage de valeurs allant de 1 à moins de 10 est notamment plus favorable pour l'obtention de copolymères de masses molaires élevées.

20 Lorsque le copolymère utile aux besoins de l'invention est un copolymère qui a une microstructure telle que définie selon la première variante de l'invention, il est préparé selon le procédé mentionné dans la présente demande en utilisant un métallocène de formule (II) dans laquelle Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$.

25 Pour cette variante, conviennent en particulier les métallocènes de formules suivantes dans lesquelles le symbole Flu présente le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$: $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]_2$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)(THF)]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)(THF)]_2$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)]$.

30 Lorsque le copolymère utile aux besoins de l'invention est un copolymère qui a une microstructure telle que définie selon la deuxième variante de l'invention, il est préparé selon le procédé mentionné dans la présente demande en utilisant un métallocène de formule (II) dans laquelle Cp^1 désigne un groupe cyclopentadiényle Cp de formule C_5H_4 et Cp^2 un groupe fluorényle Flu de formule $C_{13}H_8$.

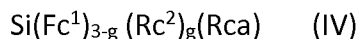
35 L'homme du métier adapte aussi les conditions de polymérisation et les concentrations en chacun des réactifs (constituants du système catalytique, monomères) selon le matériel (outils, réacteurs) utilisé pour conduire la polymérisation et les différentes réactions chimiques. Comme cela est connu de l'homme du métier, la copolymérisation ainsi que la manipulation des monomères, du système catalytique et du ou des solvants de

polymérisation se font dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte. Les solvants de polymérisation sont typiquement des solvants hydrocarbonés, aliphatiques ou aromatiques.

5 La polymérisation est conduite de préférence en solution, en continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Les monomères peuvent être introduits dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le système catalytique ou inversement le système catalytique peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et les
10 monomères. La copolymérisation est conduite typiquement dans des conditions anhydres et en l'absence d'oxygène, en présence éventuelle d'un gaz inerte. La température de polymérisation varie généralement dans un domaine allant de 30 à 150°C, préférentiellement de 30 à 120°C. De préférence, la copolymérisation est conduite à pression constante d'éthylène.

15 Au cours de la polymérisation de l'éthylène et du 1,3-diène dans un réacteur de polymérisation, un ajout continu d'éthylène et du 1,3-diène peut être réalisé dans le réacteur de polymérisation, auquel cas le réacteur de polymérisation est un réacteur alimenté. Ce mode de réalisation est tout particulièrement adapté pour la synthèse de copolymère statistique.

20 L'étape b) consiste à faire réagir un agent de fonctionnalisation avec le copolymère obtenu à l'étape a) pour fonctionnaliser le copolymère. L'agent de fonctionnalisation est un composé de formule (IV),



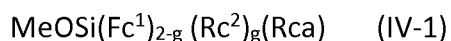
25 les symboles Fc^1 , identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome d'halogène,

les symboles Rc^2 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée,

le symbole Rca représentant une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine, g étant un nombre entier allant de 0 à 1.

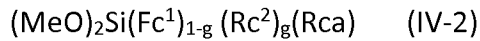
30 Le groupe alcoxy représenté par le symbole Fc^1 est de préférence méthoxy ou éthoxy.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'agent de fonctionnalisation contient au moins un symbole Fc^1 , en particulier méthoxy ou éthoxy. Avantageusement, l'agent de fonctionnalisation est alors de formule (IV-1)



35 les symboles Fc^1 , Rc^2 , Rca et g étant tels que définis dans la formule (IV).

Selon un mode de réalisation plus préférentiel, l'agent de fonctionnalisation contient au moins deux symboles Fc^1 , en particulier méthoxy ou éthoxy. Avantageusement, l'agent de fonctionnalisation est alors de formule (IV-2)



les symboles Fc^1 , Rc^2 , Rca et g étant tels que définis dans la formule (IV).

Selon un mode de réalisation encore plus préférentiel, l'agent de fonctionnalisation contient au moins trois symboles Fc^1 , en particulier méthoxy ou éthoxy. Avantagement, l'agent de fonctionnalisation est alors de formule (IV-3)



le symbole Rca étant tel que défini dans la formule (IV).

Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles Rc^2 dans les formules (IV), (IV-1), (IV-2), on peut citer les alkyles, de préférence les alkyles ayant au plus 6 atomes de carbone, de manière plus préférentielle méthyle ou éthyle, mieux méthyle.

Parmi les chaînes hydrocarbonées désignées dans le symbole Rca dans les formules (IV), (IV-1), (IV-2), (IV-3), on peut citer les chaînes alcanediyles, de préférence celles comportant au plus 6 atomes de carbone telles le groupe 1,3-propanediyle.

La fonction amine désignée dans le symbole Rca , à savoir la fonction amine de l'agent de fonctionnalisation est une fonction amine primaire protégée, une fonction amine secondaire protégée ou une fonction amine tertiaire. Comme groupes protecteurs des fonctions amine primaire et amine secondaire, on peut citer les groupes silyles, par exemple les groupes triméthylsilyle et terbutyldiméthylsilyle. De préférence, la fonction amine de l'agent de fonctionnalisation est une fonction amine tertiaire. Avantagement, la fonction amine de l'agent de fonctionnalisation est une amine tertiaire de formule $-\text{N}(\text{R}_B)_2$ dans laquelle chaque R_B représente un alkyle, préférentiellement un méthyle ou un éthyle.

A titre d'agent de fonctionnalisation, on peut citer les composés (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyldiméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-diéthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyldiméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-diéthoxysilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane et (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, (N-(3-triéthoxysilyl)propyl)-N-(triméthyl-silyl)silanamine, de préférence (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyldiméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyldiméthoxysilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane et (N-(3-triméthoxysilyl)-propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, de manière plus préférentielle (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane et (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine.

L'agent de fonctionnalisation est ajouté typiquement au milieu de polymérisation résultant de l'étape a). Il est typiquement ajouté au milieu de polymérisation à un taux de conversion des monomères choisi par l'homme du métier selon la macrostructure souhaitée du copolymère. L'étape a) étant conduite généralement sous pression d'éthylène, un dégazage du réacteur de polymérisation peut être réalisé avant l'ajout de l'agent de fonctionnalisation. L'agent de fonctionnalisation est ajouté dans des conditions inertes et

anhydres au milieu de polymérisation, maintenu à la température de polymérisation. Il est typiquement utilisé de 0.25 à 10 moles d'agent de fonctionnalisation pour 1 mole de co-catalyseur, de préférence de 2 à 4 moles d'agent de fonctionnalisation pour 1 mole de co-catalyseur.

5 L'agent de fonctionnalisation est mis en contact avec le milieu de polymérisation pendant un temps suffisant pour permettre la réaction de fonctionnalisation. Ce temps de contact est choisi judicieusement par l'homme du métier en fonction de la concentration du milieu réactionnel et de la température du milieu réactionnel. Typiquement, la réaction de fonctionnalisation est conduite sous agitation, à une température allant de 17 à 80°C,
10 pendant 0.01 à 24 heures.

Une fois fonctionnalisé, le copolymère peut être récupéré, notamment en l'isolant du milieu réactionnel. Les techniques pour séparer le copolymère du milieu réactionnel sont bien connues de l'homme du métier et choisies par l'homme du métier selon la quantité de copolymère à séparer, sa macrostructure et les outils mis à disposition de l'homme du
15 métier. Peuvent être cités par exemple les techniques de coagulation du copolymère dans un solvant tel que le méthanol, les techniques d'évaporation du solvant du milieu réactionnel et des monomères résiduels, par exemple sous pression réduite.

Lorsque l'agent de fonctionnalisation est de formule (IV), (IV-1) ou (IV-2) et g est égal à 1, l'étape b) peut être suivie d'une réaction d'hydrolyse pour former un copolymère portant
20 une fonction silanol. L'hydrolyse peut être conduite par une étape de stripping de la solution contenant le copolymère à l'issue de l'étape b), de manière connue par l'homme du métier.

Lorsque l'agent de fonctionnalisation est de formule (IV), (IV-1), (IV-2), (IV-3), et comporte une fonction amine primaire ou secondaire sous une forme protégée, l'étape b) peut être
25 aussi suivie d'une réaction d'hydrolyse pour déprotéger la fonction. La réaction d'hydrolyse, étape de déprotection de la fonction, est généralement conduite en milieu acide ou basique. Par exemple, un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou tertiobutylidiméthylsilyle, qui protège une fonction amine peut être hydrolysé en milieu acide ou basique de manière connue par l'homme du métier. Le choix des conditions de déprotection est fait
30 judicieusement par l'homme du métier en tenant compte de la structure chimique du substrat à déprotéger.

L'étape c) du procédé conforme à l'invention est une étape optionnelle selon que l'on souhaite transformer ou non le groupe alcoxysilane en groupe silanol ou que l'on souhaite déprotéger ou non la fonction protégée. Préférentiellement, l'étape c) est conduite avant de
35 séparer le copolymère du milieu réactionnel à l'issue de l'étape b) ou bien simultanément à cette étape de séparation.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la fonction amine portée par le copolymère conforme à l'invention est préférentiellement en extrémité de chaîne du copolymère.

Le copolymère conforme à l'invention, décrit selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, y compris sous leurs variantes préférentielles, présente à la fois une rigidité plus faible et une cristallinité plus faible qu'un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui présente pourtant le même taux d'éthylène. La substitution dans une composition de caoutchouc du copolymère conforme à l'invention à un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui présente pourtant le même taux d'éthylène permet de conférer à une composition de caoutchouc une rigidité plus faible. En outre la fonctionnalisation du copolymère avec une fonction amine permet d'améliorer l'interaction entre le copolymère et une charge renforçante, notamment un noir de carbone ou une silice ou leur mélange, ce qui contribue à améliorer les propriétés mécaniques du copolymère et par conséquent les propriétés mécaniques de la composition de caoutchouc contenant un copolymère conforme à l'invention et renforcée d'une charge renforçante. Le copolymère conforme à l'invention est avantageusement un élastomère, dénommé ci-après par élastomère diénique et éthylénique. Il est en particulier destiné à être utilisé dans une composition de caoutchouc, notamment pour pneumatique.

La composition de caoutchouc, autre objet de l'invention, a donc pour caractéristique essentielle de comprendre un élastomère diénique et éthylénique conforme à l'invention.

De préférence, la composition de caoutchouc contient plus de 50 pce de l'élastomère diénique et éthylénique, de manière plus préférentielle au moins 80 pce de l'élastomère diénique et éthylénique. Le complément à 100 pce peut être constitué tout ou partie d'un élastomère diénique et éthylénique dépourvu de fonction silanol ou de fonction alcoxy silane. La composition de caoutchouc peut comprendre aussi un élastomère choisi dans le groupe des élastomères diéniques constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et leur mélange. Avantageusement, le taux de l'élastomère diénique et éthylénique conforme à l'invention est de 100 pce. L'élastomère diénique et éthylénique peut être constitué d'un mélange d'élastomères diéniques et éthyléniques qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures.

La composition de caoutchouc a aussi pour autre caractéristique essentielle de comprendre outre l'élastomère diénique et éthylénique une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la charge renforçante comprend un noir de carbone.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la charge renforçante comprend une silice.

Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, la charge renforçante comprend un noir de carbone et une silice.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la charge renforçante comprend de préférence un noir de carbone et une silice.

- 5 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, FF, FEF, GPF et SRF conventionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés.
- 10 Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de
- 15 renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyles (OH) à sa surface.

20 Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO₂). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices

25 « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

30 Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la

35 norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de

différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge
 5 renforçante d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A
 10 titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante est compris entre 30 et 200 pce, plus préférentiellement entre 40 et 160 pce. L'une quelconque de ces plages de taux de charge renforçante peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

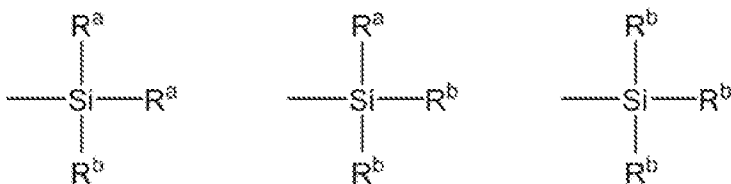
15 Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère, on utilise de manière bien connue un agent de couplage, notamment un silane, (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.
 20 On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (V)

25 $Z - G - S_x - G - Z$ (V)

dans laquelle :

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles G, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupe alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupe arylène en C₆-C₁₂, plus
 30 particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après :



dans lesquelles:

- les radicaux R^a, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux,

représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- 5 - les radicaux R^b, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxy en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C₁-C₈ et cycloalkoxy en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C₁-C₄, en particulier méthoxy et éthoxy).

10 Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxy silanes disulfurés (x = 2).

15 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxy(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄))silyl-alkyl(C₁-C₄), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂.

20 A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxy silane polysulfuré, on citera notamment des POSS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane tels que décrits dans les demandes de brevets WO 02/30939 (ou US 6,774,255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210) ou encore des silanes ou POSS porteurs de groupes fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

25 La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 30 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 16 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce. Ce taux est aisément
30 ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en
35 œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru.

La composition de caoutchouc comprend un système de réticulation. La réticulation chimique permet la formation de liaisons covalentes entre les chaînes d'élastomère. Le système de réticulation peut être un système de vulcanisation ou un ou plusieurs composés peroxydes, de préférence un système de vulcanisation.

5 Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou
10 composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine). Le soufre est utilisé à un taux préférentiel de 0.5 à 12 pce, en particulier de 1 à 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0.5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0.5 et 5 pce. On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de
15 vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

Lorsque la réticulation chimique est effectuée au moyen d'un ou plusieurs composés peroxydes, le ou lesdits composés peroxydes représentent de préférence de 0.01 à 10 pce. A
20 titre de composés peroxydes utilisables comme système de réticulation chimique, on peut citer les acyl peroxydes, par exemple le benzoyl peroxyde ou le p-chlorobenzoyl peroxyde, les cétones peroxydes, par exemple le méthyl éthyl cétone peroxyde, les peroxyesters, par exemple le t-butylperoxyacétate, le t-butylperoxybenzoate et le t-butylperoxyphthalate, les
25 alkyl peroxides, par exemple le dicumyl peroxyde, le di-t-butyl peroxybenzoate et le 1,3-bis(t-butyl peroxyisopropyl)benzène, les hydroperoxydes, par exemple le t-butyl hydroperoxyde.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères
30 destinées à constituer des mélanges externes d'articles finis en caoutchouc tels que des pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, notamment des huiles très faiblement ou non aromatiques (e.g., huiles paraffiniques, naphténiques hydrogénées, huiles MES ou TDAE), des huiles végétales, en particulier les
35 esters de glycérol comme les trioléates de glycérol, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage

thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 5 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé l'agent de réticulation chimique, en particulier le système de vulcanisation.

De manière générale, tous les constituants de base de la composition comprise dans le pneumatique de l'invention, à l'exception du système de réticulation, à savoir la charge inorganique renforçante, l'agent de couplage le cas échéant, sont incorporés de manière 10 intime, par malaxage, à l'élastomère, au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence comprise entre 145°C et 185°C.

15 A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception de l'agent de réticulation chimique. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence 20 comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de réticulation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

25 La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable comme semi-fini de pneumatique pour véhicule.

Ainsi selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de caoutchouc 30 conforme à l'invention, pouvant être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), est un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique, notamment comme bande de roulement de pneumatique.

En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 39 :

35 Mode 1 : Copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène de formule (I), lequel copolymère porte une fonction amine,
$$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{I})$$
le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone.

Mode 2 : Copolymère selon le mode 1 dans lequel la fonction amine est en extrémité de chaîne du copolymère.

Mode 3 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 2, lequel copolymère est un copolymère statistique.

- 5 Mode 4 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 3, lequel copolymère contient plus de 50% en mole d'unités éthylène.

Mode 5 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 4, lequel copolymère contient au moins 60% en mole d'unités éthylène.

- 10 Mode 6 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 5, lequel copolymère contient au moins 70% en mole d'unités éthylène.

Mode 7 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 6 lequel copolymère contient au plus 90% en mole d'unités éthylène.

Mode 8 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 6 lequel copolymère contient au plus 85% en mole d'unités éthylène .

- 15 Mode 9 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 8, lequel copolymère contient des unités du 1,3-diène de configuration 1,2 ou 3,4, l'ensemble constitué par les unités du 1,3-diène de configuration 1,2 et les unités du 1,3-diène de configuration 3,4 représentant plus de 50% en mole des unités du 1,3-diène.

- 20 Mode 10 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 9 dans lequel le symbole R représente une chaîne aliphatique.

Mode 11 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans lequel le symbole R représente une chaîne hydrocarbonée ayant 6 à 16 atomes de carbone.

Mode 12 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 11 dans lequel le symbole R représente une chaîne acyclique.

- 25 Mode 13 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 12 dans lequel le symbole R représente une chaîne linéaire ou ramifiée.

Mode 14 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 13 dans lequel le 1,3-diène est le myrcène ou le β -farnésène.

- 30 Mode 15 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 14 lequel copolymère présente une température de transition vitreuse inférieure à -35°C , de préférence comprise entre -90°C et -35°C .

Mode 16 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans lequel la fonction amine est une fonction amine tertiaire.

Mode 17 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 16 dans lequel la fonction amine est une fonction amine tertiaire de formule $-N(R_A)_2$ dans laquelle chaque R_A représente un alkyle, préférentiellement un méthyle ou un éthyle.

5 Mode 18 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 17 lequel copolymère porte en outre une deuxième fonction différente d'une fonction amine.

Mode 19 : Copolymère selon le mode 18 dans lequel la deuxième fonction portée par le copolymère est une fonction silanol ou une fonction alcoxysilane.

10 Mode 20 : Composition de caoutchouc qui comprend un copolymère défini selon l'un quelconque des modes 1 à 19, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel copolymère est un élastomère.

Mode 21 : Composition de caoutchouc selon le mode 20 dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone.

Mode 22 : Composition de caoutchouc selon le mode 20 ou 21 dans laquelle la charge renforçante comprend une silice.

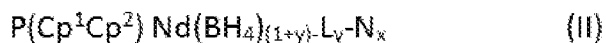
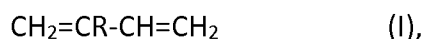
15 Mode 23 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 20 à 22 dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone et une silice.

Mode 24 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 20 à 23 dans laquelle le système de réticulation est un système de vulcanisation.

20 Mode 25 : Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc définie selon l'un quelconque des modes 20 à 24.

Mode 26 : Procédé pour préparer un copolymère défini selon l'un quelconque des modes 1 à 19, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

25 a) la copolymérisation d'éthylène et d'un 1,3 diène de formule (I) en présence d'un système catalytique comprenant un métallocène de formule (II) et un organomagnésien de formule (III)



30 le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone, Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par le groupe cyclopentadiényle de formule C_5H_4 , le groupe fluorényle non substitué de formule C_{13}H_8 et les groupes fluorényles substitués,

P étant un groupe pontant les deux groupes Cp^1 et Cp^2 et représentant un groupe ZR^3R^4 , Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de

- préférence un méthyle,
y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0,
x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,
L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le
5 potassium,
N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane,
R¹ et R², identiques ou différents, représentant un groupe carboné,
b) la réaction d'un agent de fonctionnalisation, composé de formule (IV), avec le
copolymère obtenu à l'étape a),
10 $\text{Si}(\text{Fc}^1)_{3-g}(\text{Rc}^2)_g(\text{Rca})$ (IV)
les symboles Fc¹, identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome
d'halogène,
les symboles Rc², identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou une
chaîne hydrocarbonée,
15 le symbole Rca représentant une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine,
g étant un nombre entier allant de 0 à 1,
c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

Mode 27 : Procédé selon le mode 26 dans lequel P désigne le groupe SiMe₂.

- Mode 28 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 27 dans lequel Cp¹ et Cp²,
20 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles
substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈.

- Mode 29 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 28 dans lequel le catalyseur
métallocène est de formule $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}_2]$, $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$,
 $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)(\text{THF})]$, $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)(\text{THF})\}_2]$ ou ; $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)]$, le
25 symbole Flu représentant le groupe fluorényle de formule C₁₃H₈.

Mode 30 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 29 dans lequel l'organomagnésien
est un dialkylmagnésien, préférentiellement le butyloctylmagnésium.

Mode 31 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 30 dans lequel l'agent de
fonctionnalisation contient au moins un symboles Fc¹.

- 30 Mode 32 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 31 dans lequel l'agent de
fonctionnalisation contient au moins deux symboles Fc¹.

Mode 33 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 32 dans lequel l'agent de
fonctionnalisation contient au moins trois symboles Fc¹.

- 35 Mode 34 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 33 dans lequel le groupe alcoxy
représenté par un symbole Fc¹ est un méthoxy ou un éthoxy, de préférence un méthoxy.

Mode 35 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 34 dans lequel les symboles Rc² représentent un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle.

Mode 36 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 35 dans lequel les chaînes hydrocarbonées désignées dans le symbole Rca dans les formules (IV), (IV-1), (IV-2), (IV-3) sont des chaînes alcanediyles comportant de préférence au plus 6 atomes de carbone, telles que le groupe 1,3-propanediyle.

Mode 37 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 36 dans lequel la fonction amine désignée dans le symbole Rca est une fonction amine primaire protégée par un groupe protecteur, une fonction amine secondaire protégée par un groupe protecteur ou une fonction amine tertiaire.

Mode 38 : Procédé selon le mode 37 dans lequel le groupe protecteur est un triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle.

Mode 39 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 38 dans lequel l'agent de fonctionnalisation est le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diéthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diméthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-diéthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, le (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, le (N-(3-triéthoxysilyl)propyl)-N-(triméthyl-silyl)silanamine, de préférence le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N-(3-triméthoxysilyl)-propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, de manière plus préférentielle le (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine.

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.

Exemple

1) Détermination de la microstructure des polymères :

La caractérisation spectrale et les mesures de la microstructure de copolymère d'éthylène-et du 1,3-diène (myrcène) sont réalisées par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Spectromètre : Pour ces mesures, un spectromètre Bruker Avance III HD 400 MHz est utilisé, équipé d'une sonde Bruker cryo-BBFO z-grad 5 mm.

Expériences : Les expériences ¹H sont enregistrées à l'aide d'une impulsion radiofréquence avec un angle de basculement de 30°, le nombre de répétitions est de 128 avec un délai de recyclage de 5 secondes. Les expériences RMN de corrélation ¹H-¹³C HSQC (Heteronuclear

Single Quantum Coherence) et HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) sont enregistrées avec un nombre de répétition de 128 et un nombre d'incrément de 128. Les expériences sont réalisées à 25 °C.

Préparation de l'échantillon : 25 mg d'échantillon sont solubilisés dans 1 mL de chloroforme deutéré (CDCl₃).

Calibration de l'échantillon : Les axes des déplacements chimiques ¹H et ¹³C sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du solvant (CHCl₃) à δ_{1H} = 7,2 ppm et δ_{13C} = 77 ppm.

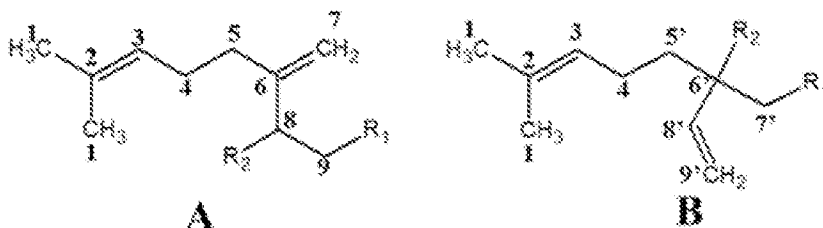
Attribution spectrale : Les signaux des formes d'insertion du 1,3-diène A, B et C (schéma 1) ont été observés sur les différents spectres enregistrés. D'après S. Georges *et al.*, (S. Georges, M. Bria, P. Zinck and M. Visseaux, Polymer 55 (2014) 3869-3878), le signal du groupement -CH= n°8'' caractéristique de la forme C présente des déplacements chimiques ¹H et ¹³C identiques au groupement -CH= n°3.

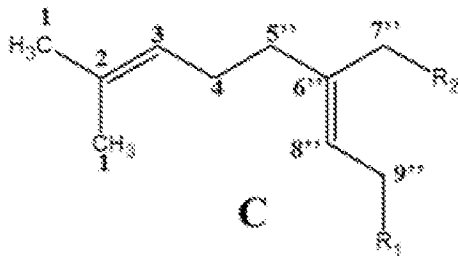
Les déplacements chimiques des signaux caractéristiques des motifs A, B et C sont présentés dans le tableau 1. Les motifs A, B et C correspondent respectivement aux unités de configuration 3,4, de configuration 1,2 et de configuration 1,4-trans.

Tableau 1

δ _{1H} (ppm)	δ _{13C} (ppm)	Groupement
5.54	146.4	8'
5.07	124.6	3 + 8''
4.97 - 4.79	112.0	9'
4.67	108.5	7
2.06	26.5	4
2.0 - 1.79	31.8	5 + 5' + 5''
	44.5	8
1.59	25.9 et 17.0	1
1.2	36.8 – 24.0	CH ₂ éthylène

Tableau 1 : Attribution des signaux 1H et 13C de copolymères Ethylène-Myrcène





2) Détermination de la fonctionnalisation des polymères :

Les produits de fonctionnalisation des copolymères sont caractérisés par spectrométrie RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si . Les spectres RMN sont enregistrés sur un Spectromètre Brüker Avance III 500

- 5 MHz équipé d'une cryo-sonde « large bande » BBFOz-grad 5 mm. L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 à 256 accumulations sont réalisées. L'expérience RMN ^{13}C quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° avec un découplage proton et un délai de répétition de 10 secondes entre chaque acquisition. 1024 à 10240
- 10 accumulations sont réalisées. Les expériences bidimensionnelles $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ sont utilisées dans le but de déterminer la structure des polymères fonctionnels. L'axe des déplacements chimiques ^1H est calibré par rapport à l'impureté protonée du solvant (CDCl_3) à $\delta_{1\text{H}} = 7,20$ ppm. L'axe des déplacements chimiques ^{13}C est calibré par rapport au signal du solvant (CDCl_3) à $\delta_{13\text{C}} = 77$ ppm. L'axe des déplacements chimiques ^{29}Si est calibré par
- 15 rapport au signal du TMS à 0ppm (ajout de quelques micro litres de TMS dans le Tube RMN). La structure chimique finale de chaque polymère fonctionnel est identifiée par RMN (^1H , ^{13}C et ^{29}Si).

- Le spectre RMN 1D ^1H enregistré dans des conditions quantitatives permet de calculer le taux de (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)methyldiméthoxysilane greffé au polymère. Les
- 20 signaux des protons caractéristiques de la fonction greffée sont observables à des déplacements chimiques de 3.37 ppm pour le groupement méthoxy ($\text{CH}_3\text{—O—Si}$), 0.11ppm à 0.02 ppm pour les groupements méthyls liés au silicium ($(\text{CH}_3)_2\text{—Si}$) et 0.66 ppm à 0.45 ppm pour le motif méthylène en alpha du silicium ($\text{Si—CH}_2\text{—R}$). La structure de greffage est confirmée par une carte de corrélation bidimensionnelle proton/silicium-29. Les signaux
- 25 silicium du (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)methyldiméthoxysilane greffé au polymère en bout de chaîne correspond à deux massifs à des déplacements chimiques ^{29}Si entre 15ppm et 16ppm et entre 21 ppm et 23ppm. Ces massifs correspondent respectivement à la fonction liée à un motif diénique et à un motif à base d'éthylène.

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

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

4) Détermination du taux de cristallinité des polymères :

La norme ISO 11357-3 :2011 est utilisée pour déterminer la température et l'enthalpie de

fusion et de cristallisation des polymères utilisés par analyse calorimétrique différentielle (DSC). L'enthalpie de référence du polyéthylène est de 277,1 J/g (d'après Handbook of Polymer 4th Edition, J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, and E. A. GRULKE, 1999)

5) Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) :

5 a) Principe de la mesure :

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

10 Associée à 3 détecteurs (3D), un réfractomètre, un viscosimètre et un détecteur de diffusion de la lumière à 90°, la SEC permet d'appréhender la distribution de masses molaires absolues d'un polymère. Les différentes masses molaires absolues moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) et la dispersité ($D = M_w/M_n$) peuvent également être calculées.

b) Préparation du polymère :

15 Chaque échantillon est solubilisé dans du tétrahydrofurane (+ 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine) à une concentration d'environ 1 g/L. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0.45µm avant injection.

c) Analyse SEC 3D pour les élastomères de l'invention :

20 Pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre (M_n), et le cas échant la masse molaire moyenne en poids (M_w) et l'indice de polydispersité (I_p) des constituants utilisables dans les compositions conformes à l'invention, on utilise la méthode ci-dessous.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire moyenne en poids (M_w) et l'indice de polydispersité du constituant à tester (ci-après échantillon) sont déterminés de manière absolue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography) triple détection. La chromatographie d'exclusion stérique triple détection présente l'avantage de mesurer des masses molaires moyennes directement sans calibration.

La valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de la solution de l'échantillon est mesurée en ligne en utilisant l'aire du pic détecté par le RI de l'équipement de chromatographie liquide. Pour appliquer cette méthode, il faut vérifier que 100% de la masse d'échantillon est injectée et éluée au travers de la colonne. L'aire du RI dépend de la concentration de l'échantillon, de la constante du détecteur RI et de la valeur du dn/dc . Pour déterminer les masses molaires moyennes, on utilise la solution à 1g/l précédemment préparée et filtrée que l'on injecte dans le système chromatographique. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane antioxydé, avec du BHT (2,6-diter-butyle 4-hydroxy toluène) de 250 ppm, le débit est de 1 mL.min⁻¹, la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 60 min. Les colonnes utilisées sont un jeu de trois colonnes AGILENT de dénomination commerciale « PL GEL MIXED B LS ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon est 100

μL. Le système de détection est composé d'un viscosimètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « VISCOSTAR II », d'un réfractomètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « OPTILAB T-REX » de longueur d'onde 658 nm, d'un détecteur à diffusion de lumière statique multi angle Wyatt de longueur d'onde 658 nm et de

5 dénomination commerciale « DAWN HELEOS 8+ ».

Pour le calcul des masses molaires moyennes en nombre et de l'indice de polydispersité, est intégrée la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de la solution de l'échantillon obtenue ci-dessus. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « ASTRA de Wyatt ».

10 d) Analyse SEC 3D pour les élastomères non conformes ou témoin

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS Alliance ». Le solvant d'éluion est du tétrahydrofurane (+ 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine), le débit de 0,5 mL/min, la température du système de 35°C. On utilise un jeu de quatre colonnes POLYMER LABORATORIES en série, de dénominations commerciales : deux « MIXED A LS » et

15 deux « MIXED B LS ».

Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 μL. Le système de détection utilisé est le « TDA 302 de VISCOTEK », il est composé d'un réfractomètre différentiel, d'un viscosimètre différentiel et d'un détecteur de diffusion de la lumière à 90°. Pour ces 3 détecteurs, la longueur d'onde est de 670 nm. Pour le calcul des masses molaires moyennes est intégrée la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de la solution de polymère, valeur préalablement définie dans du tétrahydrofurane (+ 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine) à 35 °C et 670 nm. Le logiciel d'exploitation des données est le système « OMNISEC de VISCOTEK ».

20

6) Détermination de la rigidité des compositions de caoutchouc (à cuit) :

25 Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un

30 balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*).

Les résultats de rigidité sont exprimés en base 100 par rapport à un témoin pris comme référence. Une valeur inférieure à 100 indique une valeur plus faible que celle du témoin.

35 7) Synthèses des polymères :

Dans la synthèse de copolymères conformes à l'invention, le 1,3-diène utilisé (myrcène) est un 1,3-diène de formule (I) dans lequel R est un groupe hydrocarboné ayant 6 atomes de carbone de formule $CH_2-CH_2-CH=CMe_2$.

Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté le métallocène $\{Me_2SiFlu_2Nd(\mu-$

$\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}}]$ qui est préparé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO 2007054224.

Le butyloctylmagnésium BOMAG (20% dans l'heptane, à $0,88 \text{ mol L}^{-1}$) provient de Chemtura et est stocké dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte. L'éthylène, de qualité N35, provient de la société Air Liquide et est utilisé sans purification préalable. Le myrcène (pureté $\geq 95\%$) est obtenu chez Sigma-Aldrich. Le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane est obtenu chez ABCR.

Mode opératoire de polymérisation :

Dans un réacteur contenant du méthylcyclohexane, on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$. La durée d'alkylation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20°C . Les quantités respectives des constituants du système catalytique figurent dans le tableau 2. Ensuite, les monomères sont ajoutés de manière continue selon les quantités respectives indiquées dans le tableau 2. La polymérisation est conduite dans des conditions de température et de pression constante renseignées dans le tableau 2. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré par séchage en étuve sous vide jusqu'à masse constante.

Mode opératoire de fonctionnalisation :

Lorsque la conversion en monomères souhaitée est atteinte, le contenu du réacteur est dégazé puis l'agent de fonctionnalisation, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane, est introduit sous atmosphère inerte par surpression. Le milieu réactionnel est agité pendant un temps et une température indiqués dans le tableau 3. Après réaction, le milieu est dégazé, puis précipité dans du méthanol. Le copolymère est récupéré par précipitation dans du méthanol, puis séché à 60°C sous vide jusqu'à masse constante. La microstructure et le taux de fonction de l'élastomère figurent dans le tableau 4, les autres caractéristiques de l'élastomère dans le tableau 5.

8) Préparation des compositions de caoutchouc :

Des compositions de caoutchouc dont la formulation exprimée en pce (parties en poids pour cent partie d'élastomère) figure dans le tableau 6, ont été préparées selon le mode opératoire suivant : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C , successivement le copolymère, la silice, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 150°C . On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et l'accélérateur sur un mélangeur (homo-finisser) à 40°C , en mélangeant le tout (phase productive) pendant une dizaine de minutes. Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques

(épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

9) Résultats :

Les élastomères CE1 et CE2 sont des élastomères non conformes à l'invention, les élastomères E1 à E3 sont des élastomères conformes à l'invention.

Les propriétés des polymères figurent dans le tableau 4. Les valeurs de rigidité des compositions figurent dans le tableau 7.

Les élastomères E1 E2 et E3 présentent un taux de cristallinité proche de zéro et bien inférieur à celui de l'élastomère CE1.

Les résultats portant sur les compositions de caoutchouc montrent que l'élastomère E3 a la propriété de conférer à une composition de caoutchouc renforcée d'un noir de carbone une rigidité bien inférieure à celle conférée par l'élastomère CE2.

Ces résultats sur la cristallinité des élastomères et sur la rigidité des compositions de caoutchouc sont obtenus alors même que les élastomères présentent des taux d'unité éthylène très proches.

Tableau 2

Ex	Métallocène (mol/L)	Co-catalyseur (mol/L)	Ratio Ethylene / Diène (mol/mol)	Pression (bars)	Température (°C)
CE1	0.00015	0.00075	80/20	4	80
CE2	0.00007	0.0004	80/20	8	80
E1	0.00015	0.00078	70/30	4	80
E2	0.00015	0.00078	70/30	4	60
E3	0.00004	0.0002	65/35	8	70

Tableau 3

Ex	Ratio Agent fonctionnalisation / co-catalyseur (mol/mol)	Durée fonctionnalisation (min)	Température de fonctionnalisation (°C)
CE1	2	15	80
CE2	4	15	80
E1	4	60	80
E2	4	60	60
E3	4	15	70

Tableau 4

Ex	Eth (%mol)	diène	Unité 1,2 (%mol)	Unité 3,4 (% mol)	Unité 1,4 (%mol)	1,2-cyclohexanediyle (%mol)	Taux de fonction (par chaîne polymère)
CE1	76.7	Bde	6	-	5.4	11.9	33%
CE2	76.7	Bde	9	-	5.6	8.7	35% ⁵
E1	75.0	Myr	1	15	8	-	28%
E2	75.0	Myr	1	15	7	-	45%
E3	76.0	Myr	1	16	7	-	35%

Eth : éthylène ; Bde : 1,3-butadiène, Myr : myrcène.

10 Tableau 5

Ex	Mn (g/mol)	Tg (°C)	Cristallinité
CE1	30100	-38	2.1
CE2	139400	-39	2.8
E1	37100	-64	0.2%
E2	47600	-64	0.2% ¹⁵
E3	247200	-63	0.2%

Tableau 6

Composition	C1	C2
Elastomère CE2	100	0
Elastomère E3	0	100
Noir de carbone (1)	47	47
Antioxydant (2)	3	3
Cire antiozonante	1	1
Acide stéarique (3)	2	2
ZnO (4)	3	3
Accélérateur (5)	0.6	0.6
Soufre	1.5	1.5

20 (1) N375

(2) Mélange selon un ratio massique 2/1 de N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phenyldiamine (« Santoflex 6-PPD » de Flexsys) et de 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline)

- (3) Stéarine « Pristerene 4931 » de Uniquema
- (4) Oxyde de Zinc de grade industriel de Umicore
- (5) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de Flexsys)

5 Tableau 7

Composition	C1	C2
Rigidité	100	64

Revendications

1. Copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène de formule (I), lequel copolymère porte une fonction amine,
$$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{I})$$

5 le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone.
2. Copolymère selon la revendication 1, lequel copolymère contient plus de 50% en mole d'unités éthylène, préférentiellement au moins 60% en mole d'unités éthylène, plus préférentiellement au moins 70% en mole d'unités éthylène.
10
3. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 lequel copolymère contient au plus 90% en mole d'unités éthylène, de préférence au plus 85% en mole d'unités éthylène.
- 15 4. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, lequel copolymère contient des unités du 1,3-diène de configuration 1,2 ou 3,4, l'ensemble constitué par les unités du 1,3-diène de configuration 1,2 et les unités du 1,3-diène de configuration 3,4 représentant plus de 50% en mole des unités du 1,3-diène.
- 20 5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le symbole R représente une chaîne hydrocarbonée aliphatique ayant 6 à 16 atomes de carbone.
6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le symbole R représente une chaîne acyclique.
25
7. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le 1,3-diène est le myrcène ou le β -farnésène.
8. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 lequel copolymère présente une température de transition vitreuse inférieure à -35°C , de préférence comprise entre -90°C et -35°C .
30
9. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la fonction amine est en extrémité de chaîne du copolymère.
35
10. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 lequel copolymère porte en outre une deuxième fonction différente d'une fonction amine, de préférence une fonction silanol ou une fonction alcoxysilane.

11. Composition de caoutchouc qui comprend un copolymère défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel copolymère est un élastomère.

5 12. Composition de caoutchouc selon la revendication 11 dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone ou une silice ou bien un noir de carbone et une silice.

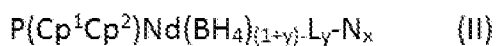
13. Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc définie selon la revendication 11 ou 12.

10

14. Procédé pour préparer un copolymère défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

(a) la copolymérisation d'éthylène et d'un 1,3 diène de formule (I) en présence d'un système catalytique comprenant un métallocène de formule (II) et un organomagnésien de formule (III)

15



le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone, Cp¹ et Cp², identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par le groupe cyclopentadiényle de formule C₅H₄, le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈ et les groupes fluorényles substitués,

20

P étant un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp² et représentant un groupe ZR³R⁴, Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R³ et R⁴, identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle,

25

y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0,

x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,

L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,

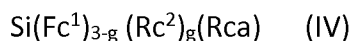
30

N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofuranne,

R¹ et R², identiques ou différents, représentant un groupe carboné,

(b) la réaction d'un agent de fonctionnalisation, composé de formule (IV), avec le copolymère obtenu à l'étape a),

35



les symboles Fc¹, identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome d'halogène,

les symboles Rc², identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée,

le symbole Rca représentant une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine,
g étant un nombre entier allant de 0 à 1,
(c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

5

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel l'agent de fonctionnalisation est le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-diméthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-diéthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-diméthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-diéthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, le (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, le (N-(3-triéthoxysilyl)propyl)-N-(triméthyl-silyl)silanamine, de préférence le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-diméthoxysilane, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-diméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N-(3-triméthoxysilyl)-propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, de manière plus préférentielle le (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)-silanamine.
- 10
-
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/051603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08F 210/02</i>(2006.01)i; <i>C08F 236/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 23/08</i>(2006.01)i; <i>C08L 47/00</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/30</i>(2006.01)i; <i>C08F 4/52</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/42</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/12</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/04</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/36</i>(2006.01)i; <i>B60C 1/00</i>(2006.01)i; <i>C08F 236/22</i>(2006.01)n; <i>C08F 4/54</i>(2006.01)n; <i>C08L 23/36</i>(2006.01)n; <i>C08L 91/06</i>(2006.01)n; <i>C08K 3/22</i>(2006.01)n; <i>C08K 5/09</i>(2006.01)n; <i>C08K 3/06</i>(2006.01)n; <i>C08K 5/18</i>(2006.01)n; <i>C08K 5/3437</i>(2006.01)n; <i>C08K 5/47</i>(2006.01)n</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08F; C08C; C08L; C08K; B60C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107903349 A (UNIV DALIAN TECH) 13 April 2018 (2018-04-13) claims 1-5; example 6	1-8,10
A	WO 2018224774 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 December 2018 (2018-12-13) claims 1,2,6-36; examples 1,2,7; tables 1-2 page 2, lines 9-20 page 18, lines 26-40 page 19, line 41 - page 20, line 2 page 20, line 24 - page 21, line 22; table 3	1-15
A	EP 3037467 A1 (KURARAY CO [JP]; AMYRIS INC [US]) 29 June 2016 (2016-06-29) claims 1,2,6,7,11 paragraphs [0060] - [0095]	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 January 2021		05 February 2021
Name and mailing address of the ISA/EP		Authorized officer
European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Hollender, C Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/051603

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107903349	A	13 April 2018	NONE			
WO	2018224774	A1	13 December 2018	CN	110719934	A	21 January 2020
				EP	3635051	A1	15 April 2020
				FR	3067354	A1	14 December 2018
				JP	2020522597	A	30 July 2020
				US	2020140587	A1	07 May 2020
				WO	2018224774	A1	13 December 2018
EP	3037467	A1	29 June 2016	CA	2921890	A1	26 February 2015
				CN	105705566	A	22 June 2016
				EP	3037467	A1	29 June 2016
				HU	E037172	T2	28 August 2018
				JP	6504459	B2	24 April 2019
				JP	WO2015025762	A1	02 March 2017
				KR	20160045721	A	27 April 2016
				PT	3037467	T	28 March 2018
				TW	201508026	A	01 March 2015
				US	2016200902	A1	14 July 2016
				WO	2015025762	A1	26 February 2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/051603

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	C08F210/02	C08F236/00	C08L23/08	C08L47/00	C08F8/30
	C08F4/52	C08F8/42	C08F8/12	C08K3/04	C08K3/36
	B60C1/00				
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 C08C C08L C08K B60C					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)					
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	CN 107 903 349 A (UNIV DALIAN TECH) 13 avril 2018 (2018-04-13) revendications 1-5; exemple 6 -----				1-8,10
A	WO 2018/224774 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 décembre 2018 (2018-12-13) revendications 1,2,6-36; exemples 1,2,7; tableaux 1-2 page 2, lignes 9-20 page 18, lignes 26-40 page 19, ligne 41 - page 20, ligne 2 page 20, ligne 24 - page 21, ligne 22; tableau 3 -----				1-15
A	EP 3 037 467 A1 (KURARAY CO [JP]; AMYRIS INC [US]) 29 juin 2016 (2016-06-29) revendications 1,2,6,7,11 alinéas [0060] - [0095] -----				1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe					
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent			"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		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date			"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		
"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)			"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		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens			"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
25 janvier 2021			05/02/2021		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Hollender, C		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/051603

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 107903349	A	13-04-2018	AUCUN	

WO 2018224774	A1	13-12-2018	CN 110719934 A	21-01-2020
			EP 3635051 A1	15-04-2020
			FR 3067354 A1	14-12-2018
			JP 2020522597 A	30-07-2020
			US 2020140587 A1	07-05-2020
			WO 2018224774 A1	13-12-2018

EP 3037467	A1	29-06-2016	CA 2921890 A1	26-02-2015
			CN 105705566 A	22-06-2016
			EP 3037467 A1	29-06-2016
			HU E037172 T2	28-08-2018
			JP 6504459 B2	24-04-2019
			JP W02015025762 A1	02-03-2017
			KR 20160045721 A	27-04-2016
			PT 3037467 T	28-03-2018
			TW 201508026 A	01-03-2015
			US 2016200902 A1	14-07-2016
			WO 2015025762 A1	26-02-2015
