

(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  
13 décembre 2018 (13.12.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2018/224774 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C08L 23/08 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2018/051305

(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), eurasiatique (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).

(22) Date de dépôt international :  
06 juin 2018 (06.06.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
17/55107 08 juin 2017 (08.06.2017) FR

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

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))

(72) Inventeurs : THULLIEZ, Julien ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). LAFAQUIERE, Vincent ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). PEHLIVAN, Leyla ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). MACQUERON, Benoît ; 5 rue Chanez, 75016 PARIS (FR). BOISSON, Christophe ; 303 bis rue de l'église, 01390 TRAMOYES (FR). D'AGOSTO, Franck ; 2C rue de la Révolère, 69740 GENAS (FR).

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

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

(54) Title: FUNCTIONAL ETHYLENE AND 1,3-BUTADIENE COPOLYMER

(54) Titre : COPOLYMERE FONCTIONNEL D'ETHYLENE ET DE 1,3-BUTADIENE

(57) Abstract: The present invention relates to an ethylene and 1,3-butadiene copolymer containing ethylene units, butadiene units and 1,2-cyclohexanediyl cyclic structural units, and bearing, at one of its chain ends, an alkoxy-silyl or silanol function, the functional group F<sup>1</sup>.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contenant des unités éthylène, des unités butadiène et des unités de structure cyclique, 1,2-cyclohexanediyle, et portant en une de ses extrémités de chaîne une fonction alkoxy-silyle ou silanol, groupe fonctionnel F<sup>1</sup>.



WO 2018/224774 A1

## Copolymère fonctionnel d'éthylène et de 1,3-butadiène

5 La présente invention concerne un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène comportant des motifs cycliques saturés à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, et portant en extrémité de chaîne une fonction alcoxysilyle ou silanol.

Il est toujours d'intérêt d'avoir à disposition de nouveaux polymères pour élargir la gamme  
10 de matériaux déjà disponibles et améliorer les propriétés des matériaux déjà existants. Parmi les voies d'accès à des nouveaux polymères, on peut citer la modification de polymères.

La modification pour apporter une fonction alcoxysilyle ou silanol à une extrémité de la  
15 chaîne d'un polymère est largement décrite pour les polymères synthétisés par polymérisation anionique. La modification des extrémités des chaînes polymères produites par polymérisation anionique repose sur le caractère vivant des chaînes polymères, le caractère vivant se traduisant par l'absence de réaction de transfert et de réaction de terminaison pendant la réaction de polymérisation. La polymérisation vivante se caractérise  
20 aussi par le fait qu'une seule chaîne polymère est produite par mole d'amorceur ou par métal. La modification en extrémité de chaîne d'un polymère par une fonction alcoxysilane ou silanol est beaucoup moins décrite pour les polymères synthétisés par polymérisation catalytique au moyen d'un système catalytique hétérogène de type Ziegler-Natta. A titre d'exemple, on peut citer le document WO 2001034658 qui décrit la fonctionnalisation d'un  
25 polybutadiène à fort taux de liaison 1,4-cis préparé par une catalyse de coordination à partir d'un système catalytique comprenant un carboxylate de néodyme.

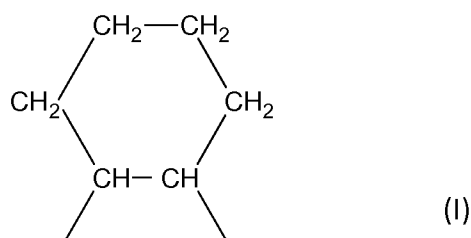
La polymérisation au moyen d'un système catalytique de coordination comprenant un métallocène permet d'accéder à des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène. Mais cette  
30 polymérisation procède d'une chimie différente de la polymérisation anionique et de la polymérisation par catalyse Ziegler Natta. Une première différence porte sur le système catalytique, par exemple décrit dans les documents EP 1 092 731 B1, WO 2004035639 et EP 1 954 705 B1 qui est typiquement composé d'un métallocène et d'un co-catalyseur, un organomagnésien. Une deuxième différence porte sur les réactions mises en jeu qui  
35 comprennent de nombreuses réactions de transfert entre le métal du métallocène et le magnésium du co-catalyseur et qui permettent aussi la production d'un grand nombre de chaînes copolymères par métal de métallocène. Une troisième différence porte sur les chaînes polymères produites qui comportent à la fois des unités insaturées butadiéniques et des unités saturées éthyléniques, mais pas seulement. Les chaînes polymères contiennent  
40 aussi des motifs cycliques saturés à 6 membres, notamment 1,2-cyclohexanediyle, résultant d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne

polymère. Une autre différence porte sur la structure chimique de l'extrémité de chaîne à modifier, structure qui résulte du mécanisme très spécifique de polymérisation. On peut se référer par exemple au document ACS Catalysis, 2016, Volume 6, Issue 2, pages 1028-1036. En raison de la spécificité des espèces et des réactions mises en jeu dans la synthèse de ces copolymères, il n'existe pas à ce jour de procédé permettant la modification de ces copolymères en extrémité de chaîne et par suite une diminution d'hystérèse de compositions de caoutchouc renforcées de silice et contenant ces copolymères.

En raison de cette microstructure étonnante, les copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène présentent un compromis rigidité hystérèse différent des élastomères polydiènes ou des copolymères de 1,3-diène et de styrène synthétisés par polymérisation anionique ou par polymérisation Ziegler Natta. Néanmoins, certains de ces copolymères diéniques riches en unités éthylène sont rigides et confèrent aux compositions de caoutchouc une rigidité qui peut s'avérer trop élevée pour certaines applications, par exemple en pneumatique. Il y a donc intérêt à produire de nouveaux copolymères qui confèrent aussi une rigidité moindre aux compositions de caoutchouc.

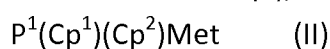
Le but de la présente invention est de proposer un procédé de synthèse d'un polymère qui permet de résoudre les problèmes mentionnés. Le but de la présente invention est aussi de proposer un polymère qui permet de résoudre les problèmes exposés.

Ainsi un premier objet de l'invention est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène comprenant des unités éthylène, des unités butadiène et des unités UD de structure cyclique de formule (I) et portant en une de ses extrémités de chaîne une fonction alcoxysilyle ou silanol, groupe fonctionnel F<sup>1</sup>.



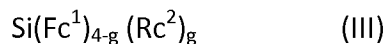
L'invention a également pour objet un procédé pour synthétiser le copolymère conforme à l'invention qui comprend les étapes suivantes :

- a) la copolymérisation d'un mélange monomère d'éthylène et de 1,3-butadiène en présence d'un système catalytique comprenant un organomagnésien et un métallocène comportant le motif de formule (II),



Met étant un atome de métal du groupe 4, ou un atome de métal de terre rare,  
P<sup>1</sup> étant un groupe pontant les deux groupes Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup>, et comprenant un atome de silicium ou de carbone,  
Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup>, identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par le  
groupe fluorényle, les groupes fluorényles substitués, le groupe cyclopentadiényle,  
les groupes cyclopentadiényles substitués, le groupe indényle et les groupes indényles substitués.

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



les symboles Fc<sup>1</sup>, identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome d'halogène,

les symboles Rc<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction chimique Fc<sup>2</sup>,

g étant un nombre entier allant de 0 à 2,

c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

## **I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION**

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

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les monomères.

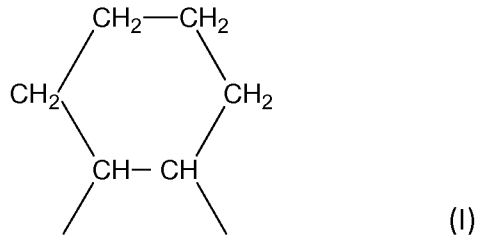
Le copolymère conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, ce qui implique que les unités monomères du copolymère sont celles résultant de la polymérisation de l'éthylène et du 1,3-butadiène.

Les unités éthylène, appelées unités UA, résultent de l'insertion du monomère éthylène dans le copolymère et ont pour motif  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ . Les unités butadiène résultent de l'insertion du monomère 1,3-butadiène dans le copolymère par une insertion 1,4 ou 2,1 et

ont pour motif respectif  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$ , respectivement appelées unités UB et UC.

La chaîne du copolymère contient également des unités UD de structure cyclique, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I), qui résultent d'une insertion très particulière des monomères éthylène et 1,3-butadiène dans le copolymère.

5



10

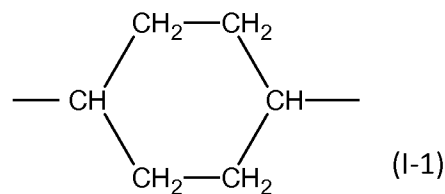
Par définition, chacun des pourcentages molaires des unités éthylène, des unités butadiène et des unités UD de structure cyclique dans le copolymère est strictement supérieur à 0.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, les unités éthylène représentent de préférence au moins 50%, de manière plus préférentielle au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère.

15

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère comprend aussi des unités UE de structure cyclique, 1,4-cyclohexanediyle, de formule (I-1), qui résultent d'une insertion également très particulière des monomères éthylène et 1,3-butadiène dans le copolymère.

20



25

De préférence, les unités présentes dans le copolymère le sont dans les pourcentages molaires indiqués ci-après

30

UA)  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  selon un pourcentage molaire de m%

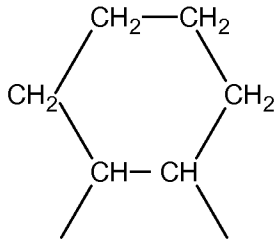
35

UB)  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  selon un pourcentage molaire de n%

UC)  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$  selon un pourcentage molaire de o%

40

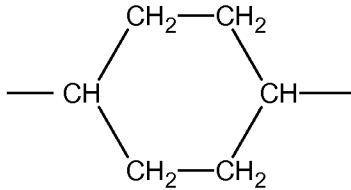
UD)



selon un pourcentage molaire de p%

5

UE)



selon un pourcentage molaire de q%

10

15

- m, n, o, p et q étant des nombres allant de 0 à 100,
- $m \geq 50$
- $n + o > 0$
- $p > 0$
- $q \geq 0$ ,
- les pourcentages molaires respectifs de m, n, o, p et q étant calculés sur la base de la somme de  $m + n + o + p + q$  qui est égale à 100.

20

De manière plus préférentielle,

- $0 < o + p \leq 25$
- $o + p + q \geq 5$
- $n + o > 0$
- $q \geq 0$ ,
- les pourcentages molaires respectifs de m, n, o, p et q étant calculés sur la base de la somme de  $m + n + o + p + q$  qui est égale à 100.

25

De manière encore plus préférentielle, le copolymère présente au moins l'un des critères suivants, et préférentiellement tous :

30

- $m \geq 65$
- $n + o + p + q \geq 15$ , de préférence  $n + o + p + q \geq 20$
- $12 \geq p + q \geq 2$
- $1 \geq n / (o + p + q)$
- lorsque q est non nul,  $20 \geq p / q \geq 1$ .

35

Avantageusement q est égal à 0.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le copolymère présente de préférence une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) d'au moins 5000 g/mol, de manière plus préférentielle d'au moins 60 000 g/mol, valeur minimum particulièrement

40

avantageuse pour un usage du copolymère en tant qu'élastomère par exemple dans une composition de caoutchouc pour pneumatique. Généralement, sa masse molaire moyenne en nombre n'excède pas 1 500 000 g/mol ; au-delà de cette valeur la viscosité du copolymère peut rendre l'utilisation du copolymère délicate. Il présente de préférence une dispersité  $\mathcal{D}$ , égal à  $M_w/M_n$  ( $M_w$  étant la masse molaire moyenne en poids) comprise entre 1,10 et 3,00. Les valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\mathcal{D}$  sont mesurées selon la méthode décrite dans le paragraphe II.1.

Le copolymère conforme à l'invention a également pour autre caractéristique essentielle de porter en une de ses extrémités de chaîne une fonction alcoxysilane ou une fonction silanol. Dans la présente demande, la fonction alcoxysilane ou silanol portée en une des extrémités est désignée dans la présente demande par l'appellation le groupe fonctionnel  $F^1$ .

Selon un mode de réalisation de l'invention, le groupe fonctionnel  $F^1$  est attaché directement par une liaison covalente à l'unité terminale du copolymère, ce qui revient à dire que l'atome de silicium de la fonction est lié directement de façon covalente à un atome de carbone de l'unité terminale du copolymère. L'unité terminale à laquelle est directement attaché le groupe fonctionnel  $F^1$  est de préférence constituée d'un méthylène lié à une unité éthylène ou à une unité UD, l'atome Si étant lié au méthylène. Par unité terminale, on entend la dernière unité insérée dans la chaîne copolymère par copolymérisation, unité qui est précédée de l'unité pénultième, elle-même précédée de l'unité antepénultième.

Selon une première variante de l'invention, le groupe fonctionnel  $F^1$  est de formule (III-a)



les symboles  $R^1$ , identiques ou différents, représentant un alkyle,  
les symboles  $R^2$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction chimique  $F^2$ ,  
f étant un nombre entier allant de 0 à 2.

Dans la formule (III-a), les symboles  $R^1$  sont préférentiellement un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone, plus préférentiellement un méthyle ou un éthyle, encore plus préférentiellement un méthyle.

Si  $3-f$  est supérieur à 1, les symboles  $R^1$  sont avantageusement identiques, en particulier méthyle ou éthyle, plus particulièrement méthyle.

Selon une deuxième variante de l'invention, le groupe fonctionnel  $F^1$  est de formule (III-b)



5 les symboles  $R^2$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction chimique  $F^2$ .

10 Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles  $R^2$  dans les formules (III-a) et (III-b), on peut citer les alkyles, notamment ceux ayant au plus 6 atomes de carbone, préférentiellement méthyle ou éthyle, plus préférentiellement méthyle.

15 Parmi les chaînes hydrocarbonées substituées par une fonction chimique  $F^2$  représentée par les symboles  $R^2$  dans les formules (III-a) et (III-b), on peut citer les chaînes alcanediyles, notamment celles comportant au plus 6 atomes de carbone, tout particulièrement le groupe 1,3-propanediyle, le groupe alcanediyle portant un substituant, la fonction chimique  $F^2$ , autrement dit, une valence de la chaîne alcanediyle pour la fonction  $F^2$ , l'autre valence pour l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane.

20 Dans les formules (III-a) et (III-b), on entend par fonction chimique  $F^2$  un groupe qui est différent d'un groupe hydrocarboné saturé et qui peut participer à des réactions chimiques. Parmi les fonctions chimiques qui peuvent convenir, on peut citer la fonction éther, la fonction thioéther, la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, la fonction thiol, la fonction silyle. Les fonctions amine primaire ou secondaire ou thiol peuvent être protégées ou ne pas être protégées. Le groupe protecteur des fonctions amine et thiol est par exemple un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle. De préférence, la fonction chimique  $F^2$  est une fonction amine primaire, secondaire, tertiaire ou une fonction thiol, la fonction amine primaire, secondaire ou thiol étant protégée par un groupe protecteur ou non protégée.

30 Dans les formules (III-a) et (III-b), les symboles  $R^2$ , identiques ou différents, représentent de préférence un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone ou une chaîne alcanediyle ayant au plus 6 atomes de carbone et substituée par la fonction chimique  $F^2$ .

35 A titre de groupe fonctionnel  $F^1$ , on peut citer les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, diéthoxyméthylsilyle, diéthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyl-diméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiéthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiéthoxysilyle, méthoxydiméthylsilyle, méthoxydiéthylsilyle, éthoxydiméthylsilyle, éthoxydiéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthoxyéthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyméthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyéthylsilyle, 3-aminopropyldiéthoxyméthylsilyle, 3-aminopropyldiéthoxyéthylsilyle, 3-thiopropylméthoxy-

méthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyméthylsilyle, 3-thiopropylméthoxyéthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyéthylsilyle.

5 A titre de groupe fonctionnel  $F^1$ , 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 diméthylsilanol, diéthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthylsilanol, 3-aminopropylméthylsilanol, 3-aminopropyléthylsilanol, 3-thiopropyléthylsilanol, 3-thiopropylméthylsilanol.

15 A titre de groupe fonctionnel  $F^1$ , on peut également citer les groupes fonctionnels qu'ils soient sous la forme alcoxy ou silanol, qui ont été précédemment cités et qui comportent une fonction amine ou thiol sous une forme protégée par un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle.

Selon un mode de réalisation très préférentiel de l'invention, le groupe fonctionnel  $F^1$  est de formule (III-a) dans laquelle  $f$  est égal à 1. Selon ce mode de réalisation très préférentiel, conviennent tout particulièrement les groupes pour lesquels  $R^1$  est un méthyle ou un éthyle, 20 comme par exemple les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, diéthoxyméthylsilyle, diéthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiéthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiéthoxysilyle. Conviennent aussi les formes protégées de la fonction amine ou thiol des 4 derniers groupes fonctionnels cités 25 dans la liste précédente par un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle.

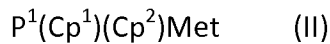
Selon un mode de réalisation encore plus préférentiel de l'invention, le groupe fonctionnel  $F^1$  est de formule (III-a) dans laquelle  $f$  vaut 1 et  $R^1$  est un méthyle. Selon ce mode de 30 réalisation encore plus préférentiel, conviennent tout particulièrement les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, ainsi que les formes protégées de la fonction amine ou thiol du 3-aminopropyldiméthoxysilyle ou 3-thiopropyldiméthoxysilyle par un triméthylsilyle ou un terbutyldiméthylsilyle.

35 Le copolymère conforme à l'invention peut être préparé par le procédé décrit ci-après.

Le procédé a pour caractéristique essentielle de comprendre les étapes (a) et (b), et le cas échéant l'étape (c) suivantes :

40 a) la copolymérisation d'un mélange monomère d'éthylène et de 1,3-butadiène en présence d'un système catalytique comprenant un organomagnésien et un

métallocène comportant le motif de formule (II)



Met étant un atome de métal du groupe 4, ou un atome de métal de terre rare,

$P^1$  étant un groupe pontant les deux groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , et comprenant un atome de silicium ou de carbone,

$Cp^1$  et  $Cp^2$ , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par le groupe fluorényle, les groupes fluorényles substitués, le groupe cyclopentadiényle, les groupes cyclopentadiényles substitués, le groupe indényle et les groupes indényles substitués,

- b) la réaction d'un agent de fonctionnalisation avec le copolymère obtenu à l'étape a),
- c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

L'étape a) est une copolymérisation d'un mélange monomère d'éthylène et de 1,3-butadiène. La copolymérisation peut être conduite conformément aux demandes de brevet EP 1 092 731, WO 2004035639 et WO 2007054224 en utilisant un système catalytique composé d'un métallocène et d'un organomagnésien utilisés à titre de catalyseur et de co-catalyseur respectivement.

L'homme du métier adapte les conditions de polymérisation décrites dans ces documents de manière à atteindre la microstructure et la macrostructure souhaitées de la chaîne copolymère. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le rapport molaire de l'organomagnésien sur le métal Met 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.

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.

L'organomagnésien est un composé qui présente au moins une liaison C-Mg. A titre de composés organomagnésiens on peut citer les diorganomagnésiens, en particulier les dialkylmagnésiens et les halogénures d'organomagnésien, en particulier les halogénures

d'alkylmagnésien. Le composé diorganomagnésien présente deux liaisons C-Mg, en l'espèce C-Mg-C ; l'halogénure d'organomagnésien présente une liaison C-Mg.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, l'organomagnésien comporte un groupe alkyle lié à l'atome de métal Mg. A ce titre conviennent particulièrement les alkylmagnésiens (également appelés alkylmagnésium), tout particulièrement les dialkylmagnésiens (également appelés dialkylmagnésium) ou les halogénures d'alkylmagnésien (également appelés halogénures d'alkylmagnésium), comme par exemple le butyloctylmagnésium, le butyléthylmagnésium et le chlorure de butylmagnésium. De manière plus préférentielle, l'organomagnésien est un diorganomagnésien. L'organomagnésien est avantageusement le butyloctylmagnésium.

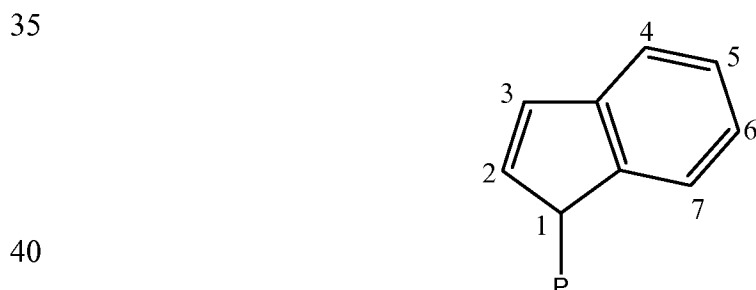
A titre de groupes cyclopentadiényles, fluorényles et indényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone. Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes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

Dans la présente demande, dans le cas du groupe cyclopentadiényle, la position 2 (ou 5) désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, qu'il soit P<sup>1</sup> ou P<sup>2</sup>, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



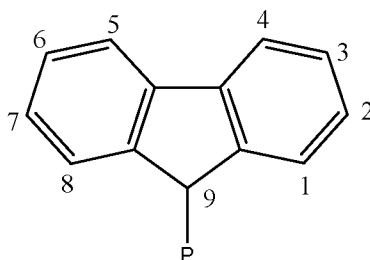
A titre de groupe cyclopentadiényle substitué en position 2 & 5, on peut citer plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiényle.

Dans le cas du groupe indényle, la position 2 désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, qu'il soit P<sup>1</sup> ou P<sup>2</sup>, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.



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

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.



Selon une première variante préférentielle du procédé,  $Cp^1$  est différent de  $Cp^2$ ,  $Cp^1$  est choisi dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle, et  $Cp^2$  est choisi dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles substitués au moins en positions 2 & 5, les groupes indényles substitués au moins en position 2, les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle.

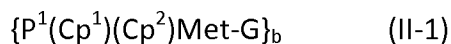
Selon une deuxième variante préférentielle du procédé,  $Cp^1$  et  $Cp^2$  sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes indényles substitués en position 2, les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle.

Avantageusement, dans la formule (II)  $Cp^1$  et  $Cp^2$  représentent chacun un groupe fluorényle substitué ou un groupe fluorényle, de préférence un groupe fluorényle. Le groupe fluorényle est de formule  $C_{13}H_8$ .

Le symbole Met représente de préférence un atome de métal de terre rare. On rappelle que les terres rares sont des métaux et désignent les éléments scandium, yttrium et les lanthanides dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

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

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le métallocène est de formule (II-1)



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

Avantageusement, dans la formule (II-1)  $Cp^1$  et  $Cp^2$  sont identiques et sont choisis dans le  
15 groupe constitué par les groupes indényles substitués en position 2, les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle. Mieux, ils représentent dans la formule (II-1) chacun un groupe fluorényle substitué ou un groupe fluorényle, de préférence un groupe fluorényle  $C_{13}H_8$ .

20 Que le métallocène soit de formule (II) ou (II-1), le symbole Met représente de préférence un atome de lanthanide (Ln) dont le numéro atomique va de 57 à 71, de manière plus préférentielle un atome de néodyme (Nd).

Le métallocène peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous  
25 la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme par exemple cela est décrit dans les demandes WO 2007054223 et WO 2007054224. Le métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans les documents EP 1 092 731, WO 2007054223 et WO 2007054224, notamment par  
30 réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un sel de terre rare comme un halogénure ou un borohydrure de terre rare, ou un sel d'un métal du groupe 4 dans un solvant adapté, tel un éther, comme le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou tout autre solvant connu de l'homme de l'art. Après réaction, le métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de  
35 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.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation décrits, le métallocène est de préférence un  
40 métallocène borohydrure de lanthanide ou un métallocène halogénure de lanthanide, notamment un métallocène chlorure de lanthanide.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le symbole G désigne le chlore ou le groupe de formule (IV)



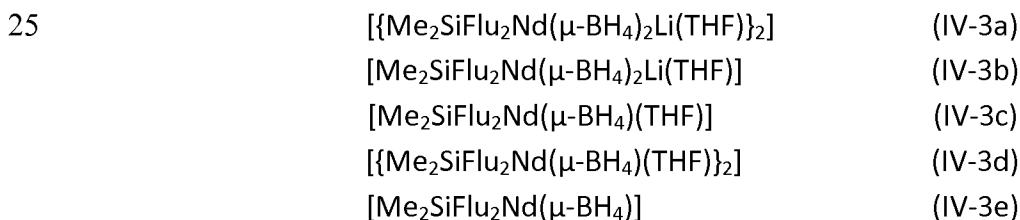
- 5 dans laquelle
- L représente un atome de métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium
  - N représente une molécule d'un éther,
  - x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- 10
- c, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

Comme éther convient tout éther qui a le pouvoir de complexer le métal alcalin, notamment le diéthyléther et le tétrahydrofuranne.

15 Comme métallocène utile à l'invention, on peut citer les métallocènes choisis dans le groupe des métallocènes constitués par  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ ,  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)(\text{THF})]$ ,  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)]$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)]$ ,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{Flu})\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)]$ ,  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ ,  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)(\text{THF})_2]$  et  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\text{Cl})]$ .

20 Dans la présente demande le symbole Flu représente le groupe fluorényle  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ , le symbole Ind représente le groupe indényle, le symbole 2-MeInd représente le groupe indényle substitué par un méthyle en la position 2.

De manière préférentielle, le métallocène est de formule (IV-3a), (IV-3b), (IV-3c) (IV-3d) ou (IV-3e).



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



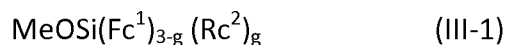
les symboles  $\text{Fc}^1$ , identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome d'halogène,

40 les symboles  $\text{Rc}^2$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction

chimique  $Fc^2$ ,  
 g étant un nombre entier allant de 0 à 2.

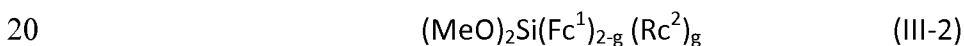
Lorsque le symbole  $Fc^1$  représente un groupe alcoxy, le groupe alcoxy est de préférence méthoxy ou éthoxy. Lorsque le symbole  $Fc^1$  représente un atome d'halogène, l'atome d'halogène est de préférence le chlore.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, au moins un des symboles  $Fc^1$  représente un groupe alcoxy, en particulier méthoxy ou éthoxy. Avantagement, l'agent de fonctionnalisation est alors de formule (III-1)



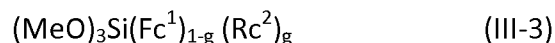
les symboles  $Fc^1$ ,  $Rc^2$  et g étant tels que définis dans la formule (III).

Selon un mode de réalisation plus préférentiel, au moins deux des symboles  $Fc^1$  représentent un groupe alcoxy, en particulier méthoxy ou éthoxy. Avantagement, l'agent de fonctionnalisation est alors de formule (III-2)



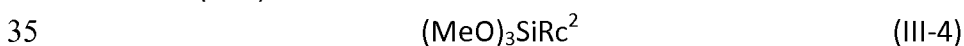
les symboles  $Fc^1$ ,  $Rc^2$  et g étant tels que définis dans la formule (III).

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



les symboles  $Fc^1$ ,  $Rc^2$  étant tels que définis dans la formule (III) et g nombre entier allant de 0 à 1.

Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, l'agent de fonctionnalisation est de formule (III-4)



$Rc^2$  étant tel que défini dans la formule (III).

Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles  $Rc^2$  dans les formules (III), (III-1), (III-2), (III-3) et (III-4), 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 substituées par une fonction chimique  $Fc^2$  qui sont représentée par les symboles  $Rc^2$  dans les formules (III), (III-1), (III-2), (III-3) et (III-4), on peut  
5 citer les chaînes alcanediyles, de préférence celles comportant au plus 6 atomes de carbone, de manière plus préférentielle le groupe 1,3-propanediyle, le groupe alcanediyle portant un substituant, la fonction chimique  $Fc^2$ , autrement dit, une valence de la chaîne alcanediyle pour la fonction  $Fc^2$ , l'autre valence pour l'atome de silicium de la fonction méthoxysilane.

10 Dans les formules (III), (III-1), (III-2), (III-3) et (III-4), on entend par fonction chimique un groupe qui est différent d'un groupe hydrocarboné saturé et qui peut participer à des réactions chimiques. L'homme du métier comprend que la fonction chimique  $Fc^2$  est un  
15 groupe chimiquement inerte vis-à-vis des espèces chimiques présentes dans le milieu de polymérisation. La fonction chimique  $Fc^2$  peut être sous une forme protégée, comme par exemple dans le cas de la fonction amine primaire, amine secondaire ou thiol. A titre de  
fonction chimique  $Fc^2$ , peuvent être citées les fonctions éther, thioéther, amine primaire protégée, amine secondaire protégée, amine tertiaire, thiol protégé, silyle. De préférence, la  
fonction chimique  $Fc^2$  est une fonction amine primaire protégée, une fonction amine secondaire protégée, une fonction amine tertiaire ou une fonction thiol protégée. Comme  
20 groupes protecteurs des fonctions amine primaire, amine secondaire et thiol, on peut citer les groupes silyles, par exemple les groupes triméthylsilyle et terbutyldiméthylsilyle.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, g est de préférence différent de 0, ce qui implique que l'agent de fonctionnalisation comprend au moins une liaison Si- $Rc^2$ .

25

A titre d'agent de fonctionnalisation, on peut citer les composés diméthoxydiméthylsilane, diéthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, diéthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-  
diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-  
diéthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-  
diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-  
diéthoxysilane, 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, triméthoxy-  
méthylsilane, triéthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, triéthoxyéthylsilane, (N,N-  
diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, (N-(3-  
triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, (N-(3-triéthoxysilyl)propyl)-N-(triméthyl-  
silyl)silanamine et 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, de  
35 préférence diméthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-  
diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-  
diméthoxysilane, 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecanetriéthoxyméthylsilane,  
triméthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)-  
propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine et 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-  
40 disiladecane, de manière plus préférentielle triméthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane,  
(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)-

silanamine et 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane.

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  
5 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  
10 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.

L'agent de fonctionnalisation est mis en contact avec le milieu de polymérisation pendant un  
15 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, pendant 0.01 à 24 heures.

20 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 dispositions de l'homme du  
25 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 (III), (III-1) ou (III-2) et g est égal à 2,  
30 l'étape b) peut être suivie d'une réaction d'hydrolyse pour former un copolymère portant en extrémité de chaîne 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.

35 Lorsque l'agent de fonctionnalisation est de formule (III), (III-1), (III-2), (III-3) ou (III-4), que g est différent de 0 et que  $Rc^2$  représente une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction  $Fc^2$  sous une forme protégée, l'étape b) peut être aussi suivie d'une réaction d'hydrolyse pour déprotéger la fonction en extrémité de la chaîne du copolymère. La  
40 réaction d'hydrolyse, étape de déprotection de la fonction, est généralement conduite en milieu acide ou basique selon la nature chimique de la fonction à déprotéger. Par exemple, un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou tertyldiméthylsilyle, qui protège une

fonction amine ou thiol peut être hydrolysé en milieu acide ou basique de manière connue par l'homme du métier. Le choix des conditions de déprotection est fait judicieusement par l'homme du métier en tenant compte de la structure chimique du substrat à déprotéger.

- 5 L'étape c) est une étape optionnelle selon que l'on souhaite transformer ou non le groupe fonctionnel en fonction silanol ou que l'on souhaite déprotéger ou non la fonction protégée. Préférentiellement, l'étape c) est conduite avant de séparer le copolymère du milieu réactionnel à l'issue de l'étape b) ou bien simultanément à cette étape de séparation.
- 10 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.

15

## **II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION**

### II.1-Méthodes de caractérisation :

#### 20 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) :

##### 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.

25 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 (Mn), en poids (Mw) et la dispersité ( $\bar{D} = Mw/Mn$ ) peuvent également être calculées.

30

##### b) Préparation du polymère:

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement 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

35 filtre de porosité 0.45µm avant injection.

##### c) Analyse SEC3D:

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS Alliance ». Le solvant d'éluion est du tétrahydrofurane (+ 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine),

40 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 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°.

5 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 ».

10

#### Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Tous les produits de fonctionnalisation des copolymères de l'éthylène et du 1,3-butadiène sont caractérisés par spectrométrie RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ . Les spectres RMN sont enregistrés sur un Spectromètre Brüker Avance III 500 MHz équipé d'une cryo-sonde « large bande » BBIz-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 accumulations sont réalisées. Les expériences bidimensionnelles

15  $^1H/^{13}C$  et  $^1H/^{29}Si$  sont utilisées dans le but de déterminer la structure des polymères fonctionnels. La détermination de la microstructure des copolymères est définie dans la littérature, selon l'article de Llauro *et al.*, *Macromolecules* **2001**, 34, 6304-6311.

15

20

La structure chimique finale de chaque polymère fonctionnel est identifiée par RMN ( $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{29}Si$ ).

25

#### II.2-Préparation des copolymères conformes à l'invention :

##### **Matières premières**

Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté le métallocène de formule (IV-3a)  $[{\text{Me}}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})_2]$  qui peut être préparé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2007054224.

30

35

40

Le butyloctylmagnésium BOMAG (20% dans l'heptane,  $C = 0,88 \text{ mol L}^{-1}$ ) 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 1,3-butadiène est purifié sur gardes d'alumine. Les agents de fonctionnalisation sont utilisés sans purification préalable. Le diméthoxydiméthylsilane (AB111082), le diéthoxydiméthylsilane (AB111080) et le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthoxydiméthoxysilane (AB252529) proviennent de chez ABCR, le (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane provient de chez Nitrochemie. Le 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane et le 3,3-méthoxy-8,8,9,9-tetraméthyl-

2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane ont été synthétisés.

5 Le solvant méthylcyclohexane provenant de chez BioSolve est séché et purifié sur colonne d'alumine dans une fontaine à solvant provenant de chez mBraun et utilisés en atmosphère inerte. Le méthanol (99%, classe 3, grade II) provient de la société Laurylas, le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (99,6% atom D) de chez Aldrich et est stocké à froid. Toutes les réactions sont effectuées en atmosphère inerte.

### Equipement

10 Toutes les polymérisations et les réactions de fonctionnalisation de copolymères de l'éthylène et du 1,3-butadiène sont effectuées dans un réacteur à cuve jetable en verre de 500 mL (flacons Schott) muni d'une pale d'agitation en acier inoxydable. Le contrôle de la température est assuré grâce à un bain d'huile thermostaté connecté à une double enveloppe en polycarbonate. Ce réacteur possède toutes les entrées ou sorties nécessaires  
15 aux manipulations.

### Mode opératoire de polymérisation

Une quantité variable de métallocène est introduite dans une première bouteille Steinie en boîte à gants (tableau 1).  
20 Le butyloctylmagnésium mis au préalable en solution dans 300 mL de méthylcyclohexane dans une seconde bouteille Steinie est introduit dans la première bouteille Steinie contenant le métallocène dans les proportions indiquées dans le tableau 1. Après 10 minutes de contact à température ambiante est obtenue une solution catalytique. La solution catalytique est ensuite introduite dans le réacteur de polymérisation. La température dans le  
25 réacteur est alors augmentée à 80 °C. Lorsque cette température est atteinte, la réaction démarre par injection d'un mélange gazeux d'éthylène et de 1,3-butadiène (80/20 % molaire) dans le réacteur. La réaction de polymérisation se déroule à une pression de 4 bars sauf pour l'exemple 7 où elle se déroule à une pression de 8 bars.

### 30 Mode opératoire de fonctionnalisation

Lorsque la conversion en monomères souhaitée est atteinte, le contenu du réacteur est dégazé puis l'agent de fonctionnalisation est introduit sous atmosphère inerte par surpression. Le milieu réactionnel est agité pendant un temps et une température indiqués dans le tableau 1. Après réaction, le milieu est dégazé puis précipité dans du méthanol. Les  
35 polymères sont remis en solution dans du toluène, puis précipité dans le méthanol de manière à éliminer les molécules « silane » non greffés, ce qui permet d'améliorer la qualité des signaux des spectres pour la quantification du taux de fonction et l'intégration des différents signaux. Le polymère est antioxydé puis séché à 60 °C sous vide jusqu'à masse constante. Il est ensuite analysé par SEC (THF), RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si.

40

Les agents de fonctionnalisation utilisés sont respectivement :

- (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyltriméthoxysilane A1
- (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)triméthoxysilane A2
- diméthyltriméthoxysilane A3
- diméthyl-diéthoxysilane A4
- 5 - 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane A5
- 3,3-méthoxy-8,8,9,9-tetraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane A6

Les conditions expérimentales de la réaction de fonctionnalisation sont décrites dans le tableau 1.

10

### II.3-Résultats :

Les résultats figurent dans le tableau 2.

15 Indépendamment de l'agent de fonctionnalisation utilisé, le copolymère présente en extrémité de chaîne une fonctionnalisation alcoxysilane ou silanol. Le tiers, voire la moitié des chaînes peuvent être fonctionnalisées, comme c'est le cas lorsque les agents de fonctionnalisation A1, A2, A3 et A6 sont utilisés. En effet, les taux de fonction peuvent atteindre au moins 50%. Ce résultat de fonctionnalisation est remarquable, puisqu'il est atteint malgré les réactions de transfert de chaîne qui caractérisent la polymérisation mise

20 en œuvre pour la synthèse des copolymères.

On note aussi que les méthoxysilanes permettent d'obtenir un meilleur taux de fonction que les éthoxysilanes et que les triméthoxysilanes conduisent aux meilleurs taux de fonction.

25 Des compositions de caoutchouc, respectivement T et I, dont la formulation exprimée en pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère) figure dans le tableau 3, 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

30 thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165 °C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et l'accélérateur sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant une

35 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. Leurs 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

40 d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10 Hz, dans les conditions normales de température (23 °C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de

0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). ). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement  $G^*$ , le facteur de perte  $\tan(\delta)$  et l'écart de module  $\Delta G^*$  entre les valeurs à 0,1 et 50% de déformation (effet Payne). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan(\delta)$  observée, noté  $\tan(\delta)_{\max}$ . Le module complexe  $G^*$  à 50% de déformation, noté  $G^*$ , l'écart de module  $\Delta G^*$  entre les valeurs 0,1 et 50% de déformation (effet Payne) et la valeur de  $\tan(\delta)_{\max}$  sont donnés en base 100, la valeur 100 étant attribuée à la composition témoin (T). Plus la valeur de  $\Delta G^*$  est faible, plus l'hystérèse de la composition de caoutchouc est faible. Plus la valeur de  $\tan(\delta)_{\max}$  est faible, plus l'hystérèse de la composition de caoutchouc est faible. Plus la valeur de  $G^*$  est faible, plus la rigidité de la composition est faible.

On enregistre également la réponse d'un échantillon de composition soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné lors d'un balayage en température, soumis à une sollicitation sinusoïdale à contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz, la température allant de -60°C à 100°C, à raison une vitesse de 1,5°C par minute. La  $T_g$  du mélange est indiquée par la température du maximum de  $\tan(\delta)$ , notée «  $T_g$  (°C)  $\tan(\delta)_{\max}$  ». Un autre résultat exploité est le module complexe de cisaillement dynamique ( $G^*$ ), noté Module  $G^*$ , par exemple à 60°C. Pour plus de lisibilité les résultats de  $G^*$  seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

Pour la composition de caoutchouc qui contient le copolymère conforme à l'invention, on note une hystérèse plus faible ainsi qu'une plus faible rigidité.

En résumé, le procédé conforme à l'invention permet d'accéder à des copolymères qui présentent des unités éthylène, des unités butadiène et des unités 1,2-cyclohexanediyle, et qui sont fonctionnalisés alcoxysilane ou silanol en extrémité de chaîne.

Tableau 1

Exemple	Métallocène (mol/L)	Co-catalyseur (mol/L)	Nature agent fonctionnalisation	Rapport Agent fonctionnalisation / co-catalyseur	Durée fonctionnalisation (min)	Température de fonctionnalisation (°C)
1	0.00015	0.00075	A1	2	15	80
2	0.00016	0.00081	A2	4	60	80
3	0.00017	0.00088	A3	4	60	80
4	0.00017	0.00092	A4	4	60	80
5	0.00016	0.0008	A5	4	60	80
6	0.00016	0.0008	A6	4	60	80
7	0.00007	0.0004	A1	4	15	80

Tableau 2

Exemple	Mn (g/mol)	Ethylène (% mol)	Butadiène 1,2 (% mol)	Butadiène 1,4 (% mol)	1,2 cyclohexanediyle (% mol)	Taux de fonction (%)
1	30100	76.7	6	5.4	11.9	33
2	41800	78	6	5	11	48
3	34400	80	4	4	12	36
4	34400	80	4	4	12	24
5	39500	79	5	5	11	26
6	38500	79	5	5	11	56
7	139400	76.7	9	5.6	8.7	35

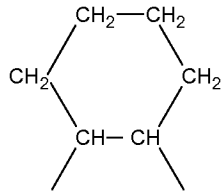
Tableau 3

Composition (pce)	T	I
EBR (1)	100	-
EBR (2)		100
Antioxydant (3)	2	2
Acide stéarique	2	2
ZnO	1	1
Accélérateur (4)	2	2
Soufre	1	1
N234	3	3
Silice (5)	55	55
Cire anti-ozone	1.6	1.6
Silane (6)	4	4
DPG (7)	1.5	1.5
Propriétés à cuit		
$\Delta G^*$ 23°C	100	51
Tan $\delta$ max 23°C	100	82
$G^*$ 23°C	100	79
Module $G^*$	100	88

- 5 (1) Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène à 79% en mole d'unité éthylène et 7% en mole d'unité 1,2-cyclohexanediyle (non fonctionnel)
- (2) Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène à 77% en mole d'unité éthylène et 9% en mole d'unité 1,2-cyclohexanediyle fonctionnalisé en extrémité de chaîne, taux de fonction 35%, agent de fonctionnalisation (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyltriméthoxysilane
- 10 (3) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phenylènediamine ("Santoflex 6-PPD" société Flexsys)
- (4) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)
- (5) "Zeosil 1165 MP" société Solvay-Rhodia sous forme de microperles
- (6) TESPT ("Si69" société Evonik-Degussa)
- 15 (7) Diphénylguanidine

## REVENDICATIONS

1. Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène comprenant des unités éthylène, des unités butadiène et des unités UD de structure cyclique de formule (I) et portant en une de ses extrémités de chaîne une fonction alcoxysilyle ou silanol, groupe fonctionnel F<sup>1</sup>.



(I)

2. Copolymère selon la revendication 1 dans lequel les unités éthylène représentent au moins 50%, de préférence au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère.
3. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le copolymère contient des unités UA, UB, UC, UD, le cas échéant des unités UE de formule (I-1)

UA)  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  selon un pourcentage molaire de m%

UB)  $\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$  selon un pourcentage molaire de n%

UC)  $\text{—CH}_2\text{—CH(CH=CH}_2\text{)—}$  selon un pourcentage molaire de o%

UD)  selon un pourcentage molaire de p%

UE)  selon un pourcentage molaire de q%

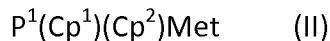
- m, n, o, p et q étant des nombres allant de 0 à 100,
- m ≥ 50
- n + o > 0
- p > 0

- $q \geq 0$ ,
  - les pourcentages molaires respectifs de m, n, o, p et q étant calculés sur la base de la somme de  $m + n + o + p + q$  qui est égale à 100.
- 5 4. Copolymère selon la revendication 3 dans lequel
- $0 < o + p \leq 25$
  - $o + p + q \geq 5$
  - $n + o > 0$
  - $q \geq 0$ ,
- 10 5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 3 à 4 dans lequel q est égal à 0.
- 15 6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le groupe fonctionnel  $F^1$  est attaché directement par une liaison covalente à l'unité terminale du copolymère.
- 20 7. Copolymère selon la revendication 6 dans lequel l'unité terminale à laquelle est directement attaché le groupe fonctionnel  $F^1$  est constituée d'un méthylène lié à une unité éthylène ou à une unité UD, l'atome Si étant lié au méthylène.
- 25 8. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le groupe fonctionnel est de formule (III-a) ou de formule (III-b)
- $$\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-f}(\text{R}^2)_f \quad (\text{III-a})$$
- $$\text{Si}(\text{OH})(\text{R}^2)_2, \quad (\text{III-b})$$
- dans lesquelles :
- les symboles  $R^1$ , identiques ou différents, représentent un alkyle,
- 30 les symboles  $R^2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction chimique  $F^2$ ,
- f est un nombre entier allant de 0 à 2.
- 35 9. Copolymère selon la revendication 8 dans lequel les symboles  $R^1$  représentent un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone.
- 40 10. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 8 à 9 dans lequel les symboles  $R^2$  représentent un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone ou une chaîne alcanediyle ayant au plus 6 atomes de carbone et substituée par la fonction chimique  $F^2$ .

11. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 dans lequel l'alkyle représenté par les symboles  $R^1$  et  $R^2$  est un méthyle ou un éthyle, de manière plus préférentielle un méthyle.
- 5
12. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 dans lequel la fonction chimique  $F^2$  est une fonction amine primaire, secondaire, tertiaire ou une fonction thiol, la fonction amine primaire, secondaire ou thiol étant protégée par un groupe protecteur ou non protégée.
- 10
13. Copolymère selon la revendication 12 dans lequel le groupe protecteur est un groupe silyle, de préférence triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle.
14. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel le groupe fonctionnel  $F^1$  est diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, diéthoxyméthylsilyle, diéthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiéthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiéthoxysilyle, méthoxydiméthylsilyle, méthoxydiéthylsilyle, éthoxydiméthylsilyle, éthoxydiéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthoxyéthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyméthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyéthylsilyle, 3-aminopropyléthoxyméthylsilyle, 3-aminopropyléthoxyéthylsilyle, 3-thiopropylméthoxyméthylsilyle, 3-thiopropylméthoxyéthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyméthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyéthylsilyle, ou la forme protégée de la fonction amine ou thiol du 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiéthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiéthoxysilyle, 3-aminopropylméthoxyméthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyéthylsilyle, 3-aminopropyléthoxyméthylsilyle, 3-aminopropyléthoxyéthylsilyle, 3-thiopropylméthoxyméthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyméthylsilyle, 3-thiopropylméthoxyéthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyéthylsilyle.
- 15
- 20
- 25
- 30
15. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel le groupe fonctionnel  $F^1$  est diméthylsilanol, diéthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthylsilanol, 3-aminopropylméthylsilanol, 3-aminopropyléthylsilanol, 3-thiopropyléthylsilanol, 3-thiopropylméthylsilanol ou la forme protégée de la fonction amine ou thiol du 3-aminopropylméthylsilanol, 3-aminopropyléthylsilanol, 3-thiopropyléthylsilanol, 3-thiopropylméthylsilanol.
- 35
16. Copolymère selon la revendication 8 et l'une quelconque des revendications 9 à 14 dans lequel le groupe fonctionnel  $F^1$  est de formule (III-a) dans laquelle  $f$  est égal à 1.
- 40

17. Procédé pour préparer un copolymère défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

a) la copolymérisation d'un mélange monomère d'éthylène et de 1,3 butadiène en présence d'un système catalytique comprenant un organomagnésien et un métallocène comportant le motif de formule (II)



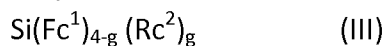
dans laquelle :

Met est un atome de métal du groupe 4, ou un atome de métal de terre rare,

$P^1$  est un groupe pontant les deux groupes  $Cp^1$  et  $Cp^2$ , et comprend un atome de silicium ou de carbone,

$Cp^1$  et  $Cp^2$ , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par le groupe fluorényle, les groupes fluorényles substitués, le groupe cyclopentadiényle, les groupes cyclopentadiényles substitués, le groupe indényle et les groupes indényles substitués,

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



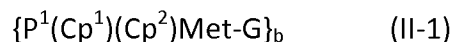
les symboles  $Fc^1$ , identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome d'halogène,

les symboles  $Rc^2$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction chimique  $Fc^2$ ,

g étant un nombre entier allant de 0 à 2,

c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

18. Procédé selon la revendication 17 dans lequel le métallocène est de formule (II-1)



dans laquelle

- $Cp^1$ ,  $Cp^2$  et  $P^1$  sont définis selon la revendication 17,
- Met représente un atome de métal de terre rare,
- le symbole G désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, ou un groupe comprenant le motif borohydrure  $BH_4$ ,
- b est égal à 1 ou 2.

19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel le symbole G désigne le chlore ou le groupe de formule (IV)



dans laquelle

- L représente un atome de métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium
- N représente une molécule d'un éther,
- x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- c, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

5

10

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19 dans lequel le symbole Met représente un atome de néodyme.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20 dans lequel P<sup>1</sup> désigne le groupe SiMe<sub>2</sub>.

15

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21 dans lequel Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup> sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes indényles substitués en position 2, les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle.

20

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 22 dans lequel Cp<sup>1</sup> est différent de Cp<sup>2</sup>, Cp<sup>1</sup> est choisi dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle, et Cp<sup>2</sup> est choisi dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles substitués au moins en positions 2 & 5, les groupes indényles substitués au moins en position 2, les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle.

25

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 23 dans lequel Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup> représentent chacun un groupe fluorényle substitué ou un groupe fluorényle, de préférence un groupe fluorényle.

30

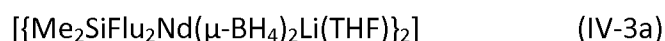
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 24 dans lequel le métallocène est choisi dans le groupe des métallocènes constitués par [Me<sub>2</sub>SiFlu<sub>2</sub>Nd(μ-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)]<sub>2</sub>, [Me<sub>2</sub>SiFlu<sub>2</sub>Nd(μ-BH<sub>4</sub>)(THF)], [Me<sub>2</sub>SiFlu<sub>2</sub>Nd(μ-BH<sub>4</sub>)], [Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>Nd(μ-BH<sub>4</sub>)], [Me<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)(Flu)Nd(μ-BH<sub>4</sub>)], [Me<sub>2</sub>SiFlu<sub>2</sub>Nd(μ-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)], [Me<sub>2</sub>SiFlu<sub>2</sub>Nd(μ-BH<sub>4</sub>)(THF)]<sub>2</sub> et [Me<sub>2</sub>SiFlu<sub>2</sub>Nd(Cl)],

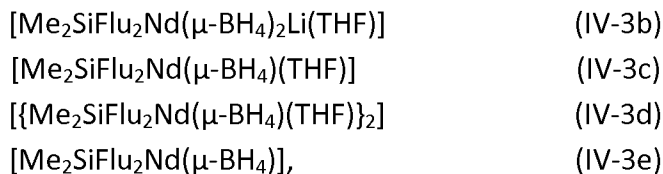
35

le symbole Flu représentant le groupe fluorényle C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>, le symbole Ind représentant le groupe indényle, le symbole 2-MeInd représentant le groupe indényle substitué par un méthyle en la position 2.

40

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 25 dans lequel le métallocène est de formule (IV-3a), (IV-3b), (IV-3c), (IV-3d) ou (IV-3e)





5 le symbole Flu représentant le groupe fluorényle  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ .

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 26 dans lequel l'organomagnésien est un dialkylmagnésien ou un halogénure d'alkylmagnésien, préférentiellement le butyloctylmagnésium ou le chlorure de butylmagnésium, plus  
10 préférentiellement le butyloctylmagnésium.
28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 27 dans lequel au moins un des symboles  $\text{Fc}^1$  représentent un groupe alcoxy.
- 15 29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 28 dans lequel au moins deux des symboles  $\text{Fc}^1$  représentent un groupe alcoxy.
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 29 dans lequel au moins trois des symboles  $\text{Fc}^1$  représente un groupe alcoxy.  
20
31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 30 dans lequel le groupe alcoxy est un méthoxy ou un éthoxy, de préférence un méthoxy.
32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 31 dans lequel les symboles  $\text{Rc}^2$  représentent un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone ou une chaîne alcanediyle ayant au plus 6 atomes de carbone et substituée par la fonction chimique  $\text{Fc}^2$ .  
25
33. Procédé selon la revendication 32 dans lequel l'alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone est méthyle ou éthyle.  
30
34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 33 dans lequel la fonction chimique  $\text{Fc}^2$  est une fonction amine primaire protégée par un groupe protecteur, une fonction amine secondaire protégée par un groupe protecteur, une fonction amine tertiaire ou une fonction thiol protégée par un groupe protecteur.  
35
35. Procédé selon la revendication 34 dans lequel le groupe protecteur est un triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle.
36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 35 dans lequel l'agent de fonctionnalisation est diméthoxydiméthylsilane, diéthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, diéthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthylidiméthoxy-  
40

silane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-diéthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-diéthoxysilane, 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, triméthoxyméthylsilane, triéthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, triéthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylamino-  
5 propyl)triméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, (N-(3-triéthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine ou 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, de préférence diméthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl-diéthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl-diéthoxy-  
10 silane, 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecanetriméthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine ou 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, de manière plus préférentielle triméthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)-  
15 triméthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine ou 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane.

20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2018/051305

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08L23/08  
 ADD. C08F210/02

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08F C08L

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 893 028 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 11 May 2007 (2007-05-11) claims 1-19 -----	1-36
A	FR 2 893 029 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 11 May 2007 (2007-05-11) claims 1-15 -----	1-36
A	FR 3 044 241 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT []) 2 June 2017 (2017-06-02) claims 1-24 -----	1-36

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>21 September 2018</b>	Date of mailing of the international search report <b>17/10/2018</b>
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Laïb, Samia</b>
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2018/051305
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2893028	A1	11-05-2007	AT 548373 T 15-03-2012
			BR PI0618384 A2 30-08-2011
			CN 101309927 A 19-11-2008
			CN 102863577 A 09-01-2013
			EP 1954705 A2 13-08-2008
			FR 2893028 A1 11-05-2007
			JP 5586849 B2 10-09-2014
			JP 5848744 B2 27-01-2016
			JP 2009515015 A 09-04-2009
			JP 2014088405 A 15-05-2014
			KR 20080081270 A 09-09-2008
			KR 20140034324 A 19-03-2014
			KR 20150038491 A 08-04-2015
			US 2010022725 A1 28-01-2010
			US 2012165492 A1 28-06-2012
WO 2007054224 A2 18-05-2007			
FR 2893029	A1	11-05-2007	BR PI0618487 A2 30-08-2011
			CN 101341163 A 07-01-2009
			EP 1957506 A2 20-08-2008
			FR 2893029 A1 11-05-2007
			JP 5538721 B2 02-07-2014
			JP 2009514911 A 09-04-2009
			KR 20080081269 A 09-09-2008
			US 2009182104 A1 16-07-2009
			US 2012142905 A1 07-06-2012
			WO 2007054223 A2 18-05-2007
FR 3044241	A1	02-06-2017	EP 3383530 A1 10-10-2018
			FR 3044241 A1 02-06-2017
			WO 2017093278 A1 08-06-2017

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051305

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08L23/08 ADD. C08F210/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F C08L		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 893 028 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 11 mai 2007 (2007-05-11) revendications 1-19 -----	1-36
A	FR 2 893 029 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 11 mai 2007 (2007-05-11) revendications 1-15 -----	1-36
A	FR 3 044 241 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT []) 2 juin 2017 (2017-06-02) revendications 1-24 -----	1-36
<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 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  21 septembre 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  17/10/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Laïb, Samia

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051305

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2893028	A1	11-05-2007	AT 548373 T	15-03-2012
			BR PI0618384 A2	30-08-2011
			CN 101309927 A	19-11-2008
			CN 102863577 A	09-01-2013
			EP 1954705 A2	13-08-2008
			FR 2893028 A1	11-05-2007
			JP 5586849 B2	10-09-2014
			JP 5848744 B2	27-01-2016
			JP 2009515015 A	09-04-2009
			JP 2014088405 A	15-05-2014
			KR 20080081270 A	09-09-2008
			KR 20140034324 A	19-03-2014
			KR 20150038491 A	08-04-2015
			US 2010022725 A1	28-01-2010
			US 2012165492 A1	28-06-2012
			WO 2007054224 A2	18-05-2007
-----				
FR 2893029	A1	11-05-2007	BR PI0618487 A2	30-08-2011
			CN 101341163 A	07-01-2009
			EP 1957506 A2	20-08-2008
			FR 2893029 A1	11-05-2007
			JP 5538721 B2	02-07-2014
			JP 2009514911 A	09-04-2009
			KR 20080081269 A	09-09-2008
			US 2009182104 A1	16-07-2009
			US 2012142905 A1	07-06-2012
			WO 2007054223 A2	18-05-2007
-----				
FR 3044241	A1	02-06-2017	EP 3383530 A1	10-10-2018
			FR 3044241 A1	02-06-2017
			WO 2017093278 A1	08-06-2017
-----				