

(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
16 avril 2020 (16.04.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/074804 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 210/02 (2006.01) C08F 4/54 (2006.01)
C08F 236/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/052328

(22) Date de dépôt international :

02 octobre 2019 (02.10.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1859281 08 octobre 2018 (08.10.2018) FR

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

(72) Inventeurs : **LAFQUIERE, Vincent** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). **MORESO, Emma** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (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, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

(54) Title: COPOLYMER OF ETHYLENE AND β -FARNESENE

(54) Titre : COPOLYMÈRE D'ÉTHYLÈNE ET DE BETA-FARNÉSÈNE

(57) Abstract: The present invention relates to a copolymer of ethylene and β -farnesene, to the method for the preparation thereof, and to the application of same in a composition, in particular in a tyre. The copolymer according to the invention comprises ethylene units and β -farnesene units, the content of the ethylene units in the copolymer being greater than 50 mol % of the ethylene units and the β -farnesene units and less than 95 mol % of the ethylene units and the β -farnesene units.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un copolymère d'éthylène et de β -farnésène, son procédé de préparation ainsi que son application dans une composition, notamment dans un pneumatique. Le copolymère selon l'invention comprend des unités éthylène et des unités β -farnésène, le taux des unités éthylène dans le copolymère étant supérieur à 50% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène et inférieur à 95% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène.



WO 2020/074804 A1

Copolymère d'éthylène et de beta-farnésène

5 Le domaine de l'invention est celui des copolymères de diène conjugué et d'éthylène, riches en unité éthylène et utilisables en tant qu'élastomères dans une composition de caoutchouc pour pneumatique.

10 Les élastomères 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. Le point commun à ces élastomères est la forte proportion molaire d'unités diéniques dans l'élastomère, généralement très supérieure à 50%, ce qui peut les rendre sensibles à l'oxydation, notamment sous l'action de l'ozone.

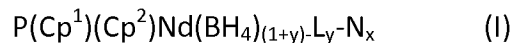
15 La Demanderesse a décrit des élastomères qui a contrario sont relativement pauvres en unités diéniques, notamment en vue de réduire leur sensibilité aux phénomènes d'oxydation. Ces élastomères sont par exemple décrits dans le document WO 2007054223. Ce sont des copolymères de 1,3-butadiène et d'éthylène contenant plus de 50% en mole d'unité éthylène. Ces élastomères sont qualifiés d'élastomères diéniques riches en éthylène.

20 Les copolymères de 1,3-butadiène et d'éthylène riches en éthylène sont cristallins et voient leur cristallinité augmenter avec le taux d'éthylène. La présence de parties cristallines dans le copolymère peut être problématique lorsqu'on utilise le copolymère dans une composition de caoutchouc. La fusion des parties cristallines du copolymère entraînant une
25 baisse de sa rigidité, une composition de caoutchouc contenant un tel copolymère et utilisée dans un pneumatique voit aussi sa rigidité diminuer lorsqu'elle est portée à des températures égalant ou dépassant la température de fusion des parties cristallines, ce qui peut être le cas pendant les phases répétées de freinage et d'accélération du pneumatique. Cette dépendance de la rigidité en fonction de la température peut donc entraîner des
30 fluctuations non maîtrisées des performances du pneumatique. Il est d'intérêt de disposer de polymères diéniques riches en unités éthylène dont la cristallinité est réduite, voire supprimée.

35 Dans le document WO 2007054224, la Demanderesse a décrit des copolymères diéniques riches en éthylène qui présentent une cristallinité réduite. Ces copolymères sont des copolymères de 1,3-butadiène et d'éthylène qui contiennent en outre des motifs cycliques hydrocarbonés saturés à 6 membres. Néanmoins, ces copolymères introduits dans une composition de caoutchouc peuvent conférer une rigidité trop élevée à la composition de caoutchouc. La rigidité élevée de la composition de caoutchouc est imputée à une rigidité
40 également élevée de l'élastomère. Une rigidité élevée d'une composition de caoutchouc

peut être problématique, car elle peut, elle aussi, rendre la composition de caoutchouc inappropriée pour certaines applications.

Pour produire ces copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène riches en éthylène et comportant des motifs cycliques hydrocarbonés saturés à 6 membres, la Demanderesse a mis au point un système catalytique à base d'un métallocène de formule (I) et d'un organomagnésien, comme cela est décrit par exemple dans le document WO 2007054224,



Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$, 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 potassium, N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofuranne.

Comme chacun le sait, la capacité d'une unité de production d'un polymère donné est liée à la productivité de l'unité de production. Un moyen pour augmenter la productivité d'une unité de production mettant en jeu une polymérisation en présence d'un système catalytique à base d'un métallocène est d'augmenter l'activité catalytique. Ce gain en activité catalytique est donc constamment recherché pour rendre un procédé de synthèse d'un polymère plus productif en vue de minimiser les coûts de production d'une unité de polymérisation et augmenter sa capacité de production.

Poursuivant son but de synthétiser des élastomères diéniques riches en éthylène, la Demanderesse a découvert un nouveau polymère qui permet de résoudre les problèmes mentionnés.

Ainsi un premier objet de l'invention est un copolymère, de préférence élastomère, d'éthylène et de β -farnésène qui comprend des unités éthylène et des unités β -farnésène, le taux des unités éthylène dans le copolymère étant supérieur à 50% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène et inférieur à 95% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation du copolymère conforme à l'invention.

L'invention concerne aussi une composition de caoutchouc à base au moins d'un copolymère conforme à l'invention, d'une charge renforçante et d'un système de réticulation, ainsi qu'un pneumatique qui comprend la composition de caoutchouc conforme à l'invention.

5

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, 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).

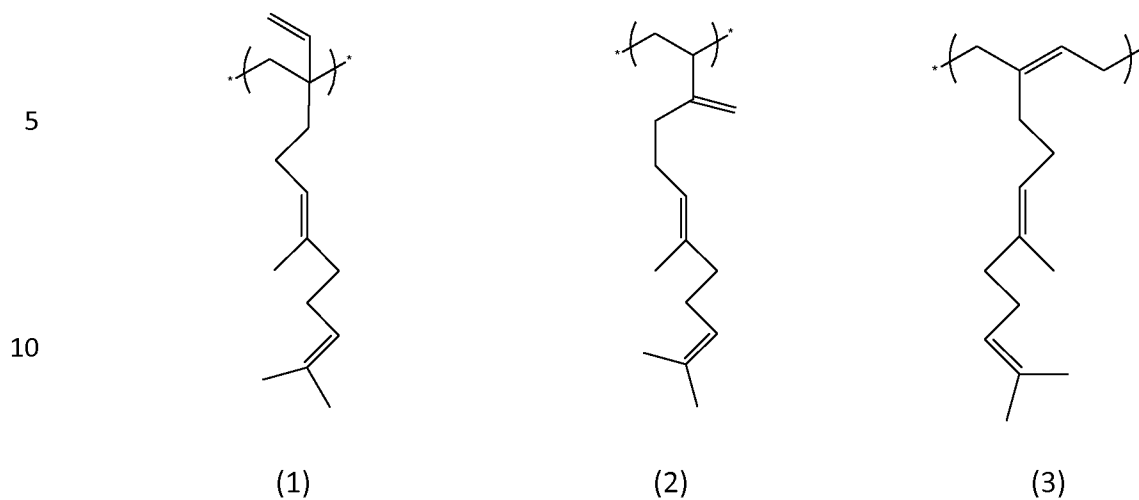
Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants d'un système catalytique ou d'une composition, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux.

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. Le taux d'unité éthylène dans le copolymère exprimé en « x% en mole des unités éthylène et des unités β -farnésène du copolymère » est calculé par le rapport entre le nombre de moles d'unités éthylène dans le copolymère et le nombre total d'unités monomères du copolymère, rapport multiplié par 100, le nombre total d'unités monomères du copolymère étant la somme des moles des unités éthylène et des moles des unités β -farnésène présentes dans le copolymère.

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 β -farnésène étant un 1,3 diène substitué, le β -farnésène 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). Les unités résultant de la polymérisation du β -farnésène sont dites unités β -farnésène.

40



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

Le copolymère conforme à l'invention est un copolymère d'éthylène et de β -farnésène, ce qui implique que les unités monomères du copolymère sont des unités résultant de la polymérisation de l'éthylène et du β -farnésène, à savoir des unités éthylène et des unités β -farnésène. Le copolymère comprend donc des unités éthylène et des unités β -farnésène.

Le copolymère d'éthylène et de β -farnésène conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre entre 50% et 95% en moles d'unité éthylène. Autrement dit, les unités éthylène dans le copolymère représentent entre 50% et 95% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène du copolymère.

Selon un mode de réalisation, les unités β -farnésène sont à plus de 50% en mole des unités β -farnésène de configuration 1,2 et 3,4. En d'autres termes, les unités β -farnésène du copolymère de configuration 1,2 et 3,4, c'est-à-dire les unités β -farnésène qu'elles soient de configuration 1,2 ou 3,4, représentent plus de 50% en mole des unités β -farnésène du copolymère. De préférence, les unités β -farnésène de configuration 1,2 et 3,4 représentent plus de 55% en mole des unités β -farnésène. Le complément à 100% en mole des unités β -farnésène dans le copolymère est constitué tout ou partie d'unités β -farnésène de configuration 1,4. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, préférentiellement plus de la moitié des unités β -farnésène de configuration 1,4 sont de configuration 1,4-trans, plus préférentiellement toutes les unités β -farnésène de configuration 1,4 sont de configuration 1,4-trans.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, dans le copolymère conforme à l'invention, le taux des unités éthylène est supérieur ou égal à 60% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène. Selon ce mode, le taux des unités éthylène est supérieur

ou égal à 60% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène et inférieur à 95% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène. De manière plus préférentielle, le taux des unités éthylène est supérieur ou égale à 70% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène. Selon cette variante plus préférentielle de ce mode, le taux des unités éthylène

5 est supérieur ou égale à 70% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène et inférieur à 95% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, dans le copolymère conforme à l'invention, le taux des unités éthylène est inférieur ou égal à 90% en mole des unités

10 éthylène et des unités β -farnésène.

Selon un mode de réalisation plus préférentiel de l'invention, dans le copolymère conforme à l'invention le taux des unités éthylène est supérieur ou égal à 60% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène et inférieur ou égal à 90% en moles des unités éthylène

15 et des unités β -farnésène. De manière plus préférentielle, le taux des unités éthylène est supérieur ou égal à 70% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène et inférieur ou égal à 90% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène.

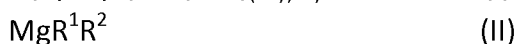
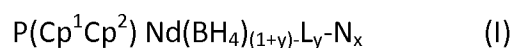
De préférence, le copolymère conforme à l'invention a une température de transition vitreuse inférieure à -35°C, en particulier comprise entre -90°C et -35°C.

20

De manière plus préférentielle, le copolymère conforme à l'invention est un élastomère.

Le copolymère conforme à l'invention peut être préparé par un procédé, autre objet de l'invention, qui comprend la copolymérisation d'éthylène et de β -farnésène en présence d'un système catalytique à base au moins d'un métallocène de formule (I) et d'un organomagnésien de formule (II)

25



Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$,

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,

40

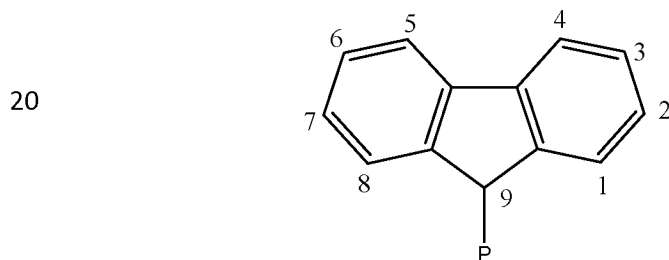
L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,

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

5 R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant un groupe carboné.

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
10 correspondantes que sont les fluorènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

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
15 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.



25 Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224. 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
30 méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène. 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
35 décrit dans la demande de brevet WO 2017093654 A1 ou dans la demande de brevet WO 2018020122 A1. Selon cette alternative, le système catalytique est aussi à base d'un monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température de 20 à 80°C pendant
40 10 à 20 minutes pour obtenir un premier produit de 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

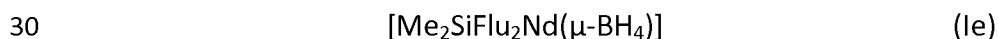
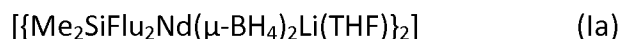
monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué. Le système catalytique ainsi obtenu peut être utilisé de suite dans le procédé conforme à l'invention ou être stocké sous atmosphère inerte avant son utilisation dans le procédé conforme à l'invention.

5

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
 10 WO 2007054224. Le métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224, 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
 15 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.

Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse du
 20 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.

De préférence, le métallocène est de formule (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie) dans lesquelles le
 25 symbole Flu présente le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$.



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
 35 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.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le rapport molaire de
 40 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.

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.

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 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.

La polymérisation peut être stoppée par refroidissement du milieu de polymérisation. Le polymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier comme par exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, de l'éthylène et du β -farnésène sont ajoutés de manière continue dans le réacteur de polymérisation au cours de la polymérisation. En d'autres termes, le réacteur est un réacteur alimenté. L'incorporation du β -farnésène et de l'éthylène dans la chaîne polymère en croissance étant typiquement statistique, cet ajout continu participe à la régulation du taux d'incorporation des monomères dans la chaîne polymère en croissance, notamment en contrôlant la composition en monomères dans le milieu de polymérisation. Il permet de compenser la consommation de chacun des monomères dans le réacteur au cours de la polymérisation. Cet ajout permet d'avoir une meilleure maîtrise de la composition du copolymère tout au long de la synthèse du copolymère. Il permet donc de préparer des copolymères dont la composition le long de la chaîne est contrôlée tout au long de leur synthèse et permet d'accéder à des copolymères ayant de faibles taux de cristallinité alors même que la

concentration molaire en unités éthylène est très importante. En particulier, il permet aussi la préparation de copolymères dont la composition est quasiment constante d'un bout à l'autre de la chaîne.

5 L'éthylène et le β -farnésène à ajouter de façon continue dans le réacteur peuvent être mélangés avant d'être introduits dans le réacteur et forment ainsi un mélange monomère qui est alors introduit de façon continue dans le réacteur. Alternativement l'éthylène et le β -farnésène sont introduits individuellement dans le réacteur, autrement dit, ils ne viennent pas au contact l'un avec l'autre avant leur introduction dans le réacteur. Lorsque l'éthylène
10 et le β -farnésène sont ajoutés de façon continue sous la forme d'un mélange monomère dans le réacteur, le ratio molaire entre l'éthylène dans le mélange monomère et le β -farnésène dans le mélange monomère est compris dans un domaine allant préférentiellement de 1/9 à 19/1, plus préférentiellement de 1/1.5 à 9/1. Ainsi, le mélange ajouté a une composition molaire éthylène/ β -farnésène allant préférentiellement de 10/90
15 à 95/5, plus préférentiellement de 40/60 à 95/5. Lorsque l'éthylène et le β -farnésène sont ajoutés de façon continue individuellement dans le réacteur, les débits d'éthylène et de β -farnésène sont tels que le ratio molaire entre l'éthylène ajouté dans le réacteur et le β -farnésène ajouté dans le réacteur est compris dans un domaine allant de 1/9 à 19/1, plus préférentiellement de 1/1.5 à 19/1.

20 Le dispositif pour mettre en œuvre le procédé peut comprendre un ou plusieurs moyens de mesure d'une part de la concentration de β -farnésène dans le milieu réactionnel, d'autre part de la pression d'éthylène dans le réacteur ou de la concentration d'éthylène dans le milieu réactionnel. A titre d'exemple et non limitatif, le moyen de mesure peut être effectué
25 par des méthodes type absorbance dans la gamme d'infrarouge, des méthodes type absorbance dans la gamme de l'ultraviolet/visible, ou par chromatographie gazeuse.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un système de gestion d'ajout des monomères peut être couplé au réacteur pour maintenir constantes la concentration en
30 éthylène et en β -farnésène dans le réacteur et ainsi garantir un polymère statistique et exempt de gradient de composition.

Dans un mode de fonctionnement, la concentration en éthylène dans le milieu réactionnel est maintenue constante en gérant la pression au sein du réacteur avec un ajout en continu
35 d'éthylène. En effet, en maintenant la pression éthylène constante au sein du réacteur et en injectant continuellement de l'éthylène, à un débit qui peut varier, on compense la consommation d'éthylène. De la même façon, dans ce mode de fonctionnement, on compense la consommation de β -farnésène par ajout de β -farnésène dans le réacteur.

40 Dans une variante, l'éthylène et le β -farnésène sont injectés selon un rapport de débit prédéterminé. Ainsi, l'injection des monomères est contrôlée par la pression en éthylène dans

le réacteur et par la concentration en β -farnésène dans le milieu réactionnel et par un rapport de débits connu par les différents outils disponibles auprès de l'homme de l'art (expérimentation, simulation numérique), et adaptés au système catalytique mis en œuvre.

Selon cette variante, le β -farnésène est avantageusement injecté sous forme liquide.

5 cette variante, l'éthylène est avantageusement injecté sous forme gazeuse. Le réacteur comprend typiquement un moyen de mesure de la pression au sein du réacteur relié à un contrôleur automatique de la pression du réacteur qui asservit les débits d'injection de l'éthylène. Les débits d'injection de l'éthylène et du β -farnésène, régulés par l'ouverture de vannes et mesurés respectivement par des moyens de mesure de débit sont par ailleurs
10 contrôlés par un contrôleur du ratio de débits d'alimentation d'éthylène et de β -farnésène pour respecter le rapport de débit pré-établi.

Dans une deuxième variante, on injecte un mélange d'éthylène et de β -farnésène. Le réacteur comprend un moyen de mesure de la concentration en éthylène et en β -farnésène
15 dans le milieu réactionnel. Ce moyen de mesure est relié à un contrôleur automatique qui asservit le débit d'injection du mélange d'éthylène et de β -farnésène par l'intermédiaire d'une vanne. Selon cette deuxième variante, le mélange d'éthylène et de β -farnésène est avantageusement injecté sous forme liquide.

20 Le procédé est avantageusement un procédé semi-continu, procédé dans lequel de l'éthylène et du β -farnésène sont ajoutés de façon continue dans le réacteur au cours de polymérisation. Le milieu réactionnel de polymérisation est avantageusement agité. Le réacteur comprend avantageusement au moins un moyen d'agitation, par exemple à plusieurs pâles. La température du milieu réactionnel est avantageusement maintenue
25 constante au cours de la polymérisation. La pression totale du réacteur est avantageusement maintenue constante.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, l'incorporation du β -farnésène et de l'éthylène dans la chaîne polymère en croissance est préférentiellement
30 statistique. Le copolymère conforme à l'invention est avantageusement un copolymère statistique.

Le copolymère conforme à l'invention, en particulier lorsqu'il est élastomère, peut être utilisé dans une composition de caoutchouc.

35 La composition de caoutchouc, autre objet de l'invention, a pour caractéristique de comprendre le copolymère conforme à l'invention, en particulier élastomère, une charge renforçante et un système de réticulation.

40 Le système de réticulation peut être à base de soufre, de donneurs de soufre, de peroxydes, de bismaléimides ou de leurs mélanges. Le système de réticulation est préférentiellement un

système de vulcanisation, c'est-à-dire un système 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 peuvent s'ajouter divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. La quantité de système de réticulation est ajustée par l'homme du métier en fonction de l'usage de la composition de caoutchouc.

La composition de caoutchouc peut comprendre tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge. Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm. Le taux de charge renforçante est ajustée par l'homme du métier en fonction de l'usage de la composition de caoutchouc.

La composition de caoutchouc peut contenir en outre d'autres additifs connus pour être utilisés dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques, tels que des plastifiants, des anti-ozonants, des antioxydants.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention est typiquement fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention, pouvant être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), peut être utilisée dans un article semi-fini pour pneumatique.

Le pneumatique, autre objet de l'invention, comprend la composition de caoutchouc conforme à l'invention définie sous l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

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.

5

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté les métallocènes $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}]$ et $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ qui sont préparés selon les modes opératoires décrits dans les demandes de brevet WO 2007054224 et WO 2007054223.

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 β -farnésène (pureté $\geq 90\text{-}95\%$) est obtenu via 1717 CheMall.

15

1) Détermination de la microstructure des polymères :

La caractérisation spectrale et les mesures de la microstructure de copolymère éthylène- β -farnésène 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 - ^{13}C 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 .

30

- Préparation de l'échantillon : 25 mg d'échantillon sont solubilisés dans 1 mL de chloroforme deutéré (CDCl_3).

- Calibration de l'échantillon : Les axes des déplacements chimiques ^1H et ^{13}C sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du solvant (CHCl_3) à $\delta_{^1\text{H}} = 7,2 \text{ ppm}$ et $\delta_{^{13}\text{C}} = 77 \text{ ppm}$.

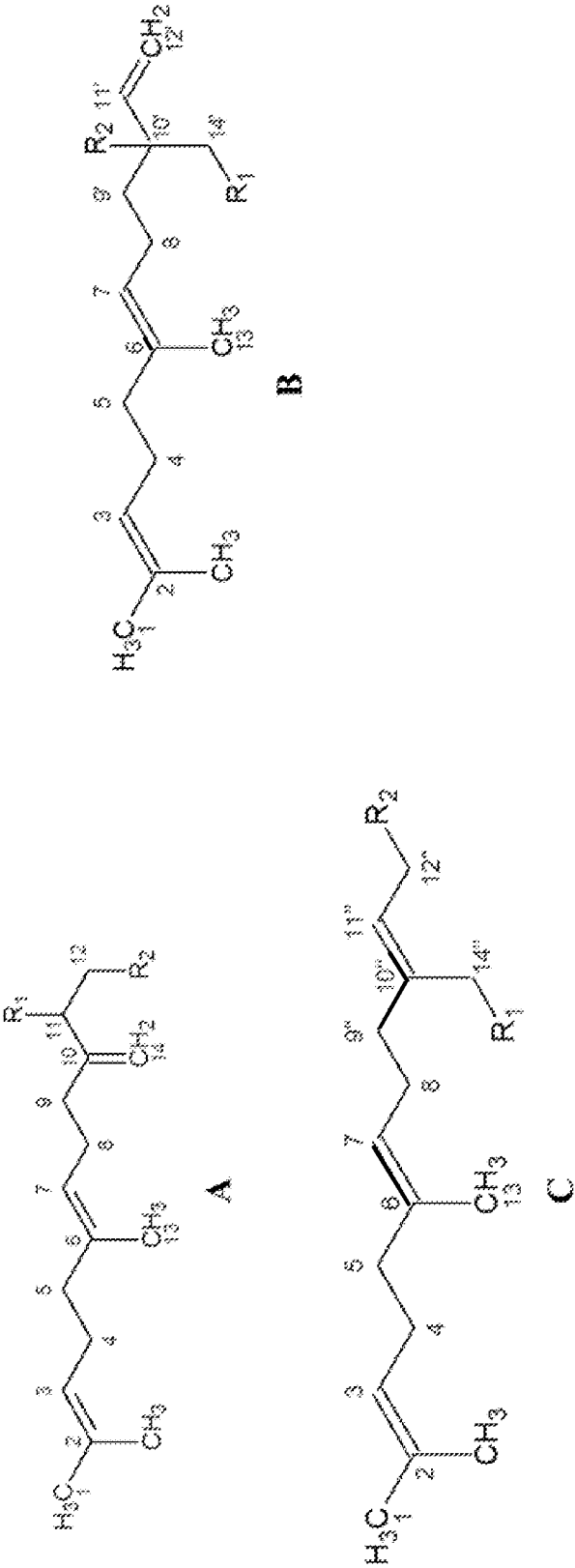
35

- Attribution spectrale : Les signaux des formes d'insertion du farnésène A et B ont été observés sur les différents spectres enregistrés. Le signal du groupement $-\text{CH}=$ n°11'' caractéristique de la forme C présente des déplacements chimiques ^1H et ^{13}C identiques aux groupements $-\text{CH}=$ n°3 et n°7.

40

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

Schéma 1 :



R_1 et R_2 représentant les points de rattachement de l'unité à la chaîne polymère.

Tableau 1 : Attribution des signaux ^1H et ^{13}C de copolymères Ethylène- β -farnésène

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Groupe
5.54	146.4	11'
5.07	124.6	3, 7, 11''
4.97 - 4.79	112.0	12'
4.67	108.5	14
2.16 – 1.77	24 – 42.9	4, 5, 8, 9, 9', 9'', 12'', 14''
1.89	46.9	11
1.59	25.9 et 17.0	1, 13
1.2	36.8 – 24.0	CH_2 éthylène

- 5 Les quantifications ont été effectuées à partir de l'intégration des spectres RMN 1D ^1H à l'aide du logiciel Topspin.

Les signaux intégrés pour la quantification des différents motifs sont :

Ethylène : à partir du signal des $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (à 1.19 ppm) pour 4 protons,

- 10 Farnésène total : à partir du signal attribué aux groupements n°1, 13 pour 9 protons, ce signal étant commun à toutes les formes d'insertion du farnésène,

Forme A : à partir du signal n°14, propre à cette forme, pour 2 protons,

Forme B : à partir du signal n°11', propre à cette forme, pour 1 proton.

- 15 La proportion de forme C n'est pas accessible directement mais peut être calculée à partir du signal attribué aux groupements n°3, 7, 11''.

La quantification de la microstructure est réalisée en pourcentage molaire (% molaire) comme suit : % molaire d'un motif = intégrale ^1H d'un motif * 100 / Σ (intégrales ^1H de chaque motif)

20

2) Détermination de la rigidité des polymères (à cru):

Les mesures sont réalisées sur un rhéomètre Anton Paar modèle MCR301 en mode Cisaillement avec des éprouvettes cylindriques de géométrie maîtrisée (épaisseur comprise entre 1,5mm et 3mm et diamètre compris entre 22mm et 28mm). L'échantillon est soumis à

25 une sollicitation sinusoïdale en cisaillement, à une température fixe (correspondant à la fin du passage de la transition vitreuse de l'élastomère sur un balayage en température à 10Hz), et sur une plage fréquentielle allant de 0.01Hz à 100Hz. La valeur de rigidité retenue comme

étant la rigidité du plateau caoutchoutique de l'échantillon est la valeur du module de cisaillement G' pour la fréquence à laquelle le module de perte G'' atteint son minimum, conformément à la méthode décrite par C. Liu, J. He, E. van Ruymbeke, R. Keunings, C. Bailly, Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight, Polymer 47 (2006) 4461–4479.

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

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

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) Synthèse des polymères :

5.1- Synthèse témoin : exemple 1

Le polymère est synthétisé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de toluène, on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$. 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 selon les proportions respectives indiquées dans le tableau 2, l'éthylène (Eth) et le 1,3-butadiène (Bde) étant sous la forme d'un mélange gazeux. La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression d'éthylène constante de 4 bars.

La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout de 10 mL 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. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

5.2 – Exemple non conforme à l'invention : exemple 2

Le polymère est synthétisé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de 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 selon les proportions respectives indiquées

dans le tableau 2, l'éthylène (Eth) et le 1,3-butadiène (Bde) étant sous la forme d'un mélange gazeux. La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression d'éthylène constante de 4 bars.

La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout de 10 mL 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. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

5.3- Exemples conformes à l'invention : exemples 3 à 5

Les polymères sont synthétisés selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de 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, 70% de la charge de β -farnésène est ajoutée dans le réacteur avant l'injection de l'éthylène gazeux, les 30% restants étant introduits dans le réacteur à 65% de conversion. La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression d'éthylène constante de 4 bars.

La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout de 10 mL 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. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

Les caractéristiques des polymères figurent dans les tableaux 3 et 4.

6) Résultats :

Dans l'exemple 1 (témoin), le copolymère diénique riche en éthylène et synthétisé par polymérisation de l'éthylène et du 1,3-butadiène en présence du métallocène $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ présente une forte cristallinité (31%) qui peut le rendre inapproprié pour certaines utilisations.

Dans l'exemple 2 (non conforme), le copolymère diénique riche en éthylène synthétisé en présence du métallocène $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ présente des motifs cycliques. Bien qu'il contienne un taux d'éthylène comparable à celui du témoin, il n'est pas cristallin. Néanmoins, il a une rigidité relativement élevée qui peut le rendre inapproprié pour certaines utilisations.

Dans les exemples 3 à 5 (conformes), les copolymères diéniques riches en éthylène sont des copolymères d'éthylène et de β -farnésène. Dans l'exemple 5, le copolymère a un taux

d'éthylène comparable à celui des copolymères des exemples 1 et 2, mais sans présenter leurs inconvénients. En effet, il a l'avantage à la fois de ne pas être cristallin et d'avoir une rigidité significativement plus basse que le copolymère de l'exemple 2.

5 Dans l'exemple 4, le copolymère est bien plus riche en éthylène (84%) que le copolymère témoin de l'exemple 1 (74%) et pourtant il est bien moins cristallin (17%) que le copolymère témoin (31%).

Les exemples 3 à 5 illustrent qu'une variation du taux de β -farnésène dans le copolymère permet d'améliorer le compromis taux de cristallinité rigidité des polymères diéniques riches en éthylène par rapport aux copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène.

10 Par ailleurs, on note que dans les exemples 3 à 5, l'activité catalytique est supérieure à celle de l'exemple 2. De manière surprenante, l'utilisation du β -farnésène à la place du 1,3-butadiène comme comonomère de l'éthylène permet d'augmenter significativement l'activité catalytique du système catalytique.

15 En résumé, le remplacement du 1,3-butadiène par le β -farnésène permet d'une part de synthétiser des polymères diéniques riches en éthylène avec un compromis amélioré entre le taux de cristallinité et la rigidité, d'autre part de rendre le procédé de polymérisation plus productif et d'augmenter ainsi la capacité de production d'une unité de synthèse de polymères diéniques riches en éthylène.

20

25

Tableau 2 :

Exemple	Concentration métallocène (mmol/L)	Concentration agent alkylant (mmol/L)	Quantité de β- farnésène (mL)	Composition mélange gazeux (%mol Eth/Bde)	Activité (kg/mol.h)	Masse de polymère (g)
Exemple 1	0.32	0.97	0	80/20	92	12.4
Exemple 2	0.16	0.78	0	70/30	134	12.9
Exemple 3	0.16	0.47	15	100/0	652	17.2
Exemple 4	0.16	0.47	15	100/0	173	17.1
Exemple 5	0.16	0.47	40	100/0	218	18.8

Tableau 3 :

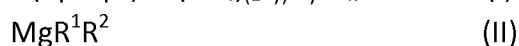
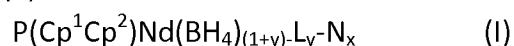
Exemples	Ethylène (%mol)	Butadiène (%mol)	1,2-cyclohexanediyle (%mol)	β- farnésène (%mol)	β-farnésène 1.4 (%mol / %mol β-farnésène)	β-farnésène 1.2 (%mol / %mol β- farnésène)	β-farnésène 3.4 (%mol / %mol β- farnésène)
Exemple 1	73.5	26.5	-	-	-	-	-
Exemple 2	71	16	13	-	-	-	-
Exemple 3	80	-	-	20	30	5	65
Exemple 4	84	-	-	16	31	6	63
Exemple 5	70	-	-	30	33	4	63

Tableau 4 :

Exemples	Tg (°C)	Cristallinité (%)	Rigidité à cru (MPa)
Exemple 1	-54	31	-
Exemple 2	-35	0	1
Exemple 3	-69	3.5	0.47
Exemple 4	-68	17	-
Exemple 5	-69	0	0.23

Revendications

1. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène qui comprend des unités éthylène et des unités β -farnésène, le taux des unités éthylène dans le copolymère étant supérieur à 50% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène et inférieur à 95% en moles des unités éthylène et des unités β -farnésène.
2. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène selon la revendication 1 dans lequel les unités β -farnésène de configuration 1,2 et 3,4 représentent plus de 50% en mole des unités β -farnésène.
3. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le taux des unités éthylène est supérieur ou égal à 60%, de préférence supérieur ou égal à 70% en mole des unités éthylène et des unités β -farnésène.
4. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le taux des unités éthylène est inférieur ou égal à 90% en mole des unités éthylène et des unités β -farnésène.
5. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel les unités β -farnésène de configuration 1,2 et 3,4 représentent plus de 55% en mole des unités β -farnésène.
6. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, lequel copolymère a une température de transition vitreuse inférieure à -35°C , de préférence comprise entre -90°C et -35°C .
7. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, lequel copolymère est un copolymère statistique.
8. Copolymère d'éthylène et de β -farnésène selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, lequel copolymère est un élastomère.
9. Procédé de préparation d'un copolymère défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui comprend la polymérisation d'éthylène et de β -farnésène en présence d'un système catalytique à base au moins d'un métallocène de formule (I) et d'un organomagnésien de formule (II)



Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$,

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,

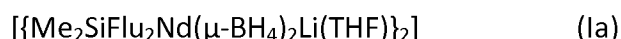
x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,

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

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

R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant un groupe carboné.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le métallocène est de formule (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie)



le symbole Flu présentant le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 dans lequel R^1 et R^2 contiennent 2 à 10 atomes de carbone.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 dans lequel R^1 et R^2 représentent chacun un alkyle.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 dans lequel l'organomagnésien est un dialkylmagnésien, de préférence le butyléthylmagnésium ou le butyloctylmagnésium, de manière plus préférentielle le butyloctylmagnésium.

14. Composition de caoutchouc à base au moins d'un copolymère défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8, d'une charge renforçante et d'un système de réticulation.

15. Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc définie à la revendication 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 210/02*(2006.01)i; *C08F 236/22*(2006.01)i; *C08F 4/54*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2018, No. 65, AN 2018-68192K, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002793170 & CN 108440845 A (XU H) 24 August 2018 (2018-08-24) abstract	1-15
A	OLIVIER BOYRON ET AL. "Rapid Determination of the Chemical Composition of Ethylene/ Butadiene Copolymers Using FTIR Spectroscopy and Chemometrics" <i>MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS.</i> , DE, Vol. 219, No. 11, 03 May 2018 (2018-05-03), page 1700609 DOI: 10.1002/macp.201700609 ISSN: 1022-1352, XP055607900 page 1, paragraph 2.1 - page 2, paragraph 2.2 page 3, table 1, complex 1, samples 1-20	1-15
A	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2016, No. 43, AN 2016-13592N, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002793166 & CN 105348424 A (BEIJING INST TECHNOLOGY) 24 February 2016 (2016-02-24) abstract; figures 1-3	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2020

Date of mailing of the international search report

24 February 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Gamb, Véronique

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052328**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007054224 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 18 May 2007 (2007-05-18) cited in the application page 13 - page 20; tables 1-6 page 22 - page 25; tables 7-9 claim 18	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052328

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108440845	A	24 August 2018	NONE			
CN	105348424	A	24 February 2016	NONE			
WO	2007054224	A2	18 May 2007	AT	548373	T	15 March 2012
				BR	PI0618384	A2	30 August 2011
				CN	101309927	A	19 November 2008
				CN	102863577	A	09 January 2013
				EP	1954705	A2	13 August 2008
				FR	2893028	A1	11 May 2007
				JP	5586849	B2	10 September 2014
				JP	5848744	B2	27 January 2016
				JP	2009515015	A	09 April 2009
				JP	2014088405	A	15 May 2014
				KR	20080081270	A	09 September 2008
				KR	20140034324	A	19 March 2014
				KR	20150038491	A	08 April 2015
				US	2010022725	A1	28 January 2010
				US	2012165492	A1	28 June 2012
				WO	2007054224	A2	18 May 2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052328

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F210/02 C08F236/22 C08F4/54 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 201865 Thomson Scientific, London, GB; AN 2018-68192K XP002793170, & CN 108 440 845 A (XU H) 24 août 2018 (2018-08-24) abrégé ----- -/--	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 février 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/02/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gamb, Véronique

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	OLIVIER BOYRON ET AL: "Rapid Determination of the Chemical Composition of Ethylene/Butadiene Copolymers Using FTIR Spectroscopy and Chemometrics", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS., vol. 219, no. 11, 3 mai 2018 (2018-05-03), page 1700609, XP055607900, DE ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/macp.201700609 page 1, alinéa 2.1 - page 2, alinéa 2.2 page 3, table 1, complexe 1, échantillons 1-20 -----	1-15
A	DATABASE WPI Week 201643 Thomson Scientific, London, GB; AN 2016-13592N XP002793166, -& CN 105 348 424 A (BEIJING INST TECHNOLOGY) 24 février 2016 (2016-02-24) abrégé; figures 1-3 -----	1-15
A	WO 2007/054224 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 18 mai 2007 (2007-05-18) cité dans la demande page 13 - page 20; tableaux 1-6 page 22 - page 25; tableaux 7-9 revendication 18 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052328

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 108440845	A	24-08-2018	AUCUN	
CN 105348424	A	24-02-2016	AUCUN	
WO 2007054224	A2	18-05-2007	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