

(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  
15 juin 2017 (15.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2017/097829 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C08F 2/38 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)  
C08F 2/40 (2006.01) C08F 236/06 (2006.01)

69006 Lyon (FR). **MACQUERON, Benoît**; 5 rue Chanez,  
75016 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/080064

(74) Mandataire : **GANDON-PAIN, Sylvie**; Manufacture  
Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Car-  
mes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-  
Ferrand Cedex 9 (FR).

(22) Date de dépôt international :  
7 décembre 2016 (07.12.2016)

(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, JP, KE, KG, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1562012 8 décembre 2015 (08.12.2015) FR

(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).

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETA-  
BLISSEMENTS MICHELIN** [FR/—]; 12 Cours Sablon,  
63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RE-  
CHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route  
Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH). **CENTRE  
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
[FR/FR]; 3-5, Rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16  
(FR). **CPE LYON FORMATION CONTINUE ET RE-  
CHERCHE** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 novembre  
1918, 69622 Villeurbanne Cedex (FR). **UNIVERSITE  
CLAUDE BERNARD LYON 1** [FR/FR]; 43 Boulevard  
du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs : **THULLIEZ, Julien**; Manufacture Française  
des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux,  
63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **BOISSON, Chris-  
tophe**; 303 bis rue de l'église, 01390 Tramoyes (FR).  
**D'AGOSTO, Franck**; 2C rue de la Révolère, 69740 Genas  
(FR). **NORSIC, Sébastien**; 37 rue Sainte Geneviève,

Publiée :

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

(54) Title : MONOFUNCTIONAL OR TELECHELIC COPOLYMER OF 1,3-DIENE AND ETHYLENE OR ALPHA-MONOOLÉFIN

(54) Titre : COPOLYMÈRE MONOFONCTIONNEL OU TÉLÉCHÉLIQUE DE 1,3-DIÈNE ET D'ÉTHYLÈNE OU D'ALPHA-MONOOLÉFINE

(57) Abstract : The present invention relates to a copolymer comprising a copolymer chain A carrying a functional group B chosen from the group consisting of functional groups B1 and B2, the copolymer chain A being a copolymer chain comprising monomer units M1 and monomer units M2, M1 being a conjugated diene, M2 a monomer chosen from the group consisting of the  $\alpha$ -monoolefins, ethylene and mixtures thereof, B1 being chosen from the group consisting of N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>); para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>); para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe); para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>; C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>; CH(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); and B2 being a functional group deriving from B1. A copolymer of this kind is synthesized using a transfer agent carrying the functional group B1 and a carbon-metal bond, the metal being an alkaline earth metal, zinc or aluminium.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un copolymère comprenant une chaîne copolymère A portant une fonction B choisie dans le groupe constitué par les fonctions B1 et B2, la chaîne copolymère A étant une chaîne copolymère comprenant des unités monomères M1 et des unités monomères M2, M1 étant un diène conjugué et M2 étant un monomère choisi dans le groupe constitué par les  $\alpha$ -monoooléfines, l'éthylène et leurs mélanges, B1 étant choisie dans le groupe constitué par N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>); para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>); para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe); para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>; C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>; CH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); B2 étant une fonction dérivée de B1. Un tel copolymère est synthétisé en utilisant un agent de transfert portant la fonction B1 et une liaison carbone-métal, le métal étant un alcalino-terreux, le zinc ou l'aluminium.



WO 2017/097829 A1

Copolymère monofonctionnel ou téléchélique  
de 1,3-diène et d'éthylène ou d'alpha-monooléfine

5 La présente invention concerne des copolymères de diène conjugué et de monooléfine, lequel copolymère porte au moins un groupe fonctionnel, ainsi que leur procédé de préparation.

10 Il est toujours d'intérêt d'avoir à disposition de nouveaux polymères afin d'élargir la gamme de matériaux déjà disponibles et améliorer les fonctionnalités des matériaux déjà existants. Généralement, le développement de nouveaux polymères est motivé pour améliorer les performances des matériaux déjà existants.

15 Parmi les voies d'accès à de nouveaux polymères, on peut citer la modification de polymères déjà connus. La modification de polymères déjà connus peut consister en une modification post-polymérisation, modification qui a lieu sur le polymère au préalable synthétisé, comme par exemple la réaction d'hydrogénation ou le greffage de fonction le long de la chaîne polymère, en la copolymérisation d'un monomère fonctionnel, en l'utilisation d'un agent de fonctionnalisation dans la réaction de terminaison de la chaîne polymère ou dans la réaction  
20 d'amorçage de la chaîne polymère.

Les Demanderesses ont déjà mis au point la synthèse de copolymères de diène conjugué et de monooléfine, décrite par exemple dans les demandes de brevet EP 1 092 731, WO 2004035639, WO2005028526, WO 2007054223 et WO 2007054224. Dans ses efforts de  
25 modifier les propriétés de ces copolymères, les Demanderesses ont découvert un nouveau procédé qui permet d'apporter au moins une fonction à ces copolymères et d'accéder ainsi à la synthèse de nouveaux copolymères. Ce procédé qui a recours à un agent de transfert fonctionnel permet non seulement la synthèse de copolymère de diène conjugué et de monooléfine, lequel copolymère porte une fonction sur une extrémité de la chaîne  
30 copolymère, mais aussi ouvre la voie à la synthèse de copolymères de diène conjugué et de monooléfine téléchéliques ou hétéro-téléchéliques.

Ainsi, un premier objet de l'invention est un copolymère comprenant une chaîne copolymère A portant une fonction B choisie dans le groupe constitué par les fonctions B1 et B2,  
35

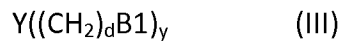
- la chaîne copolymère A étant une chaîne copolymère comprenant des unités monomères M1 et des unités monomères M2, M1 étant un diène conjugué et M2 étant un monomère choisi dans le groupe constitué par les  $\alpha$ -monooléfines, l'éthylène et leurs mélanges,

40

- B1 étant choisie dans le groupe constitué par  $N(SiMe_3)_2$  ;  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ; para- $C_6H_4(NMe_2)$  ; para- $C_6H_4(OMe)$  ; para- $C_6H_4(N(SiMe_3)_2)$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4NMe_2$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4OMe$  ;  $C_6F_5$  ;  $C_3F_7$  ;  $C_6F_{13}$  ;  $CH(OCH_2CH_2O)$  ;
- B2 étant une fonction dérivant de B1.

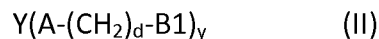
Un autre objet de l'invention est un procédé pour préparer le copolymère conforme à l'invention.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un agent de transfert de formule (III) dans la synthèse de copolymère conforme à l'invention,



- y étant égal à 2 ou 3,
- lorsque y = 2, le symbole Y étant un alcalino-terreux ou le zinc, et lorsque y = 3, Y étant l'aluminium ;
- d étant un nombre entier de 0 à 50, avantageusement de 0 à 11 ;
- B1 étant choisi dans le groupe constitué par  $N(SiMe_3)_2$  ;  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ; para- $C_6H_4(NMe_2)$  ; para- $C_6H_4(OMe)$  ; para- $C_6H_4(N(SiMe_3)_2)$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4NMe_2$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4OMe$  ;  $C_6F_5$  ;  $C_3F_7$  ;  $C_6F_{13}$  ;  $CH(OCH_2CH_2O)$ .

L'invention concerne aussi un composé de formule (II), composé intermédiaire dans la synthèse du copolymère conforme à l'invention,



dans laquelle Y, d, y, A et B1 sont tels que définis précédemment.

L'invention porte également sur une composition de caoutchouc comprenant le copolymère conforme à l'invention.

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

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

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre dans la présente description une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents

constituants utilisés, certains de ces constituants de base (par exemple l'élastomère, la charge ou autre additif classiquement utilisé dans une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatique) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition destinée à la fabrication de pneumatique.

Le copolymère conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre une chaîne copolymère A. La chaîne copolymère A comprend des unités monomères M1 et des unités monomères M2, M1 étant un diène conjugué et M2 étant un monomère choisi dans le groupe constitué par les  $\alpha$ -monooléfines, l'éthylène et leurs mélanges. Par définition, le pourcentage molaire respectif des unités monomères M1 et des unités monomères M2 dans la chaîne copolymère A est strictement supérieur à 0.

Les unités monomères M1 résultent de l'insertion du monomère M1, un diène conjugué, dans la chaîne copolymère A en croissance, notamment par une addition 1,2 ou 1,4. On entend par « un » diène conjugué un ou plusieurs diènes conjugués. Dans le cas où M1 représente un mélange de diènes conjugués, les unités monomères M1 désignent les unités monomères résultant de l'insertion de chacun des diènes conjugués.

Les unités monomères M2 résultent de l'insertion du monomère M2 dans la chaîne copolymère A en croissance, M2 étant de préférence l'éthylène ou un mélange de monomères d'une  $\alpha$ -monooléfine et d'éthylène. On entend par « une »  $\alpha$ -monooléfine une ou plusieurs  $\alpha$ -monooléfines. Dans le cas où M2 représente un mélange monomère, c'est à dire un mélange de plusieurs monomères, les unités monomères M2 désignent les unités monomères résultant de l'insertion de chacun des monomères du mélange monomère.

A titre de diène conjugué, on peut citer les 1,3-diènes, particulièrement un diène conjugué choisi dans groupe constitué par le 1,3-butadiène, l'isoprène et leur mélange. De préférence M1 est le 1,3-butadiène.

A titre d' $\alpha$ -monooléfine, conviennent les  $\alpha$ -monooléfines aliphatiques ou aromatiques, particulièrement les  $\alpha$ -monooléfines aliphatiques ayant de préférence 3 à 18 atomes de carbone telles que le propène, le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène, le 1-hexadécène ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les unités monomères M1 représentent plus de 40%, préférentiellement plus de 60% en mole des unités monomères du copolymère.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les unités monomères M1 représentent moins de 35% en mole des unités monomères du copolymère.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les unités éthylène représentent plus de 50%, préférentiellement plus de 65% en mole des unités monomères du copolymère.

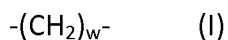
5 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les unités monomères M1 contiennent plus de 80% en mole de motif résultant d'une insertion 1,4-trans de M1 dans la chaîne copolymère.

10 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le copolymère contient de préférence moins de 0,5% en mole de motifs cycliques hydrocarbonés aliphatiques, de manière plus préférentielle est dépourvu de tels motifs, le motif cyclique contenant un cycle à 5 ou 6 atomes de carbone.

15 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le copolymère conforme à l'invention est un copolymère de M1 et de M2, notamment un copolymère de 1,3-butadiène et d'éthylène ou un terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et d'une  $\alpha$ -monooléfine telle que définie précédemment.

20 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le copolymère présente de préférence une masse molaire moyenne en nombre (Mn) d'au moins 5000 g/mol, de manière plus préférentielle d'au moins 60 000 g/mol, valeur minimum particulièrement 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 un  
25 indice de polydispersité  $\mathcal{D}$ , égal à  $M_w/M_n$  ( $M_w$  étant la masse molaire moyenne en poids) compris entre 1,20 et 3,00. Les valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\mathcal{D}$  sont mesurées selon la méthode décrite dans le paragraphe II.1.

30 La chaîne copolymère A a pour autre caractéristique essentielle de porter une fonction B. La fonction B peut être attachée à la chaîne copolymère directement par une liaison covalente ou par l'intermédiaire d'un groupe divalent de formule (I)



35 dans laquelle  $w$  est un nombre entier de 1 à 50, préférentiellement de 1 à 11. Avantageusement  $w$  est égal à 3.

De préférence, la fonction B est portée en extrémité de la chaîne copolymère A.

40 La fonction B est choisie dans le groupe constitué par les fonctions B1 et B2. B1 est choisie dans le groupe constitué par  $N(SiMe_3)_2$  ;  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ; para- $C_6H_4(NMe_2)$  ; para-

$C_6H_4(OMe)$  ; para- $C_6H_4(N(SiMe_3)_2)$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4NMe_2$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4OMe$  ;  $C_6F_5$  ;  $C_3F_7$  ;  $C_6F_{13}$  ;  $CH(OCH_2CH_2O)$ . B2 est une fonction dérivant de B1.

5 On entend par fonction dérivant de B1 une fonction qui est obtenue par modification de la fonction B1 selon les réactions connues de l'homme du métier.

10 La fonction B1 est avantageusement le groupe  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ou le groupe  $N(SiMe_3)_2$ . La fonction B2 est avantageusement choisie dans le groupe constitué par les amines, les ammoniums et les cétones. Lorsque B2 est une amine, elle est obtenue typiquement par déprotection du groupe  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ou du groupe  $N(SiMe_3)_2$  , éventuellement suivie par une alkylation, selon des réactions bien connues de l'homme du métier. Lorsque B2 est un ammonium, elle peut être obtenue par modification des mêmes groupes  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ou  $N(SiMe_3)_2$  , par exemple par réaction de quaternisation selon des procédés bien connus de l'homme du métier. Lorsque B2 est une cétone, elle est  
15 obtenue avantageusement par déprotection de la fonction acétal  $CH(OCH_2CH_2O)$ , procédé également bien connu de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, B2 est une amine, primaire, secondaire ou tertiaire, de préférence une amine primaire.  
20

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la fonction B est la fonction B1.

25 Selon une variante de l'invention, le copolymère porte une deuxième fonction, fonction Z. La fonction Z est portée de préférence sur une extrémité de chaîne du copolymère A. Lorsque le copolymère porte une fonction B et une fonction Z toutes les deux en extrémité de chaîne, les deux fonctions sont portées respectivement par des extrémités différentes : le copolymère est dit téléchélique ou hétérotéléchélique dans le cas particulier où Z est différent de B.

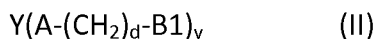
30 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de cette variante, la fonction Z est de préférence choisie parmi les halogènes, les groupes comportant une liaison insaturée carbone-carbone et les fonctions contenant un hétéroatome choisi parmi S, N, Si, O, B et P.

35 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le copolymère est préférentiellement linéaire.

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

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

- (a) la préparation d'un composé de formule (II)



dans laquelle

- y est égal à 2 ou 3,
- 5 ○ lorsque y = 2, le symbole Y est un alcalino-terreux ou le zinc, et lorsque y = 3, Y est l'aluminium ;
- d est un nombre entier de 0 à 50, avantageusement de 0 à 11 ;
- le symbole A représentant la chaîne copolymère A décrite précédemment ;
- B1 est choisi dans le groupe constitué par N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>) ;
- 10 para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub> ; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe ; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> ; C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> ; C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> ; CH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)
- (b) une réaction de terminaison de la chaîne copolymère A,
- (c) une réaction de modification de la fonction B1, notamment pour former la
- 15 fonction B2.

15

Selon une variante du procédé, l'étape (b) est une réaction du composé de formule (II) avec un composé comportant un proton acide, dit stoppeur (ou agent de stoppage). A titre de stoppeur, on peut citer l'eau, les acides carboxyliques notamment les acides gras en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> comme l'acide acétique, l'acide stéarique, les alcools aliphatiques ou aromatiques, comme le

20 méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, des antioxydants phénoliques, des amines primaires ou secondaires comme des antioxydants comportant le motif diamino-phénylène. Cette variante du procédé permet de synthétiser un copolymère comprenant une chaîne copolymère monofonctionnelle, puisque la chaîne copolymère A du copolymère porte la fonction B1 en

25 extrémité de chaîne apportée par l'étape (a) du procédé.

25

Selon une autre variante de l'invention, l'étape (b) est une réaction du composé de formule (II) avec un agent de fonctionnalisation. La réaction de fonctionnalisation fait intervenir la rupture de la liaison formée par Y et le carbone à la fois adjacent à Y et appartenant à la chaîne copolymère A. L'agent de fonctionnalisation est choisi par l'homme du métier pour sa

30 réactivité vis-à-vis de cette liaison et pour la nature chimique de la fonction Z qu'il porte. L'étape (b) étant alors une réaction de fonctionnalisation, le procédé permet d'accéder selon cette autre variante à un copolymère téléchélique ou hétéro-téléchélique, puisqu'une extrémité de la chaîne copolymère A porte la fonction B1 apportée par l'étape (a), et l'autre extrémité la fonction Z apportée par l'étape (b).

35

Généralement, la réaction de terminaison est conduite par la mise en contact du milieu réactionnel de polymérisation avec un agent de terminaison, qu'il soit stoppeur ou agent de

40 de fonctionnalisation, à un taux de conversion des monomères choisi par l'homme du métier selon la macrostructure souhaitée du copolymère.

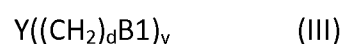
40

L'étape (c) est une étape optionnelle selon que l'on souhaite ou non transformer la fonction B1, notamment en la fonction B2. Le mode de réalisation du procédé qui comprend l'étape (c) peut s'appliquer aux deux variantes du procédé décrites précédemment. Dans certains modes de réalisation très particuliers, l'étape (c) peut être conduite simultanément à l'étape (b). A titre d'exemple où l'étape (b) et (c) sont concomitantes, on peut citer le cas où l'étape (b) est une réaction de terminaison par un composé acide et l'étape (c) est une réaction de déprotection de la fonction B1 dans des conditions acides.

Selon un mode de réalisation de l'invention particulier, l'étape (c) est une réaction de déprotection de la fonction B1 en B2, conduite en milieu acide ou basique selon la nature chimique de la fonction B1 à déprotéger. Par exemple, le groupe triméthylsilyle qui protège la fonction amine peut être hydrolysé en milieu acide ou basique. 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.

Le copolymère préparé selon le procédé conforme à l'invention peut être séparé du milieu réactionnel de l'étape (b) ou (c) selon des procédés bien connus de l'homme du métier, par exemple par une opération d'évaporation du solvant sous pression réduite ou par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

L'étape (a) du procédé conforme à l'invention requiert la préparation du composé de formule (II). Le composé de formule (II) peut être préparé par la copolymérisation d'un mélange monomère contenant le monomère M1 et le monomère M2 en la présence d'un système catalytique comprenant un agent de transfert de formule (III) et un catalyseur métallocène,



Y, B1, d et y étant tels que définis précédemment, en particulier dans les différents modes de réalisation décrits de l'invention.

La copolymérisation d'un mélange monomère contenant un diène conjugué et un monooléfine tel que l'éthylène, une  $\alpha$ -monooléfine ou leur mélange peut être conduite conformément aux demandes de brevet EP 1 092 731, WO 2004035639, WO2005028526, WO 2007054223 et WO 2007054224. sachant que le co-catalyseur des systèmes catalytiques décrits dans ces documents est remplacé dans le cas présent par l'agent de transfert. Par ailleurs, 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 A. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le rapport molaire de l'agent de transfert sur le métal Met constituant le catalyseur 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

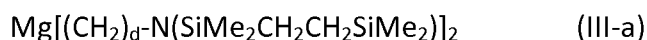
moins de 10 est notamment plus favorable pour l'obtention de copolymères de masses molaires élevées.

5 Par ailleurs, l'homme du métier adapte les conditions de polymérisation et les concentrations en chacun des réactifs (constituants du système catalytiques, monomères, stoppeur), 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  
10 inerte. Les solvants de polymérisation sont typiquement des solvants hydrocarbonés, aliphatiques ou aromatiques.

Le monomère M1 est de préférence un monomère choisi dans le groupe constitué par le 1,3-butadiène, l'isoprène et leur mélange, de manière plus préférentielle est le 1,3-butadiène.

15 Le monomère M2 est de préférence l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'une  $\alpha$ -monooléfine. A titre d' $\alpha$ -monooléfine conviennent celles citées précédemment, à savoir les  $\alpha$ -monooléfines aliphatiques ou aromatiques, particulièrement les  $\alpha$ -monooléfines aliphatiques ayant de préférence 3 à 18 atomes de carbone telles que le propène, le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène, le 1-hexadécène ou leurs mélanges.  
20

L'agent de transfert est de préférence de formule (III-a) ou (III-b), avec d allant de 1 à 11, de préférence étant égal à 3. Le mode de réalisation dans lequel d est égal à 3 est avantageux notamment du point de vue de l'accessibilité de l'agent de transfert, puisque le réactif  
25 nécessaire à sa synthèse est un produit commercial ou un produit lui aussi facilement accessible par synthèse.



30 Lorsque Y est un alcalino-terreux ou le zinc, l'agent de transfert peut être préparé par réaction de la forme métallique de Y, dit réactif, avec un substrat de formule X-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-B1, B1 et d étant tel que définis précédemment, X étant un halogène, de préférence un atome de brome.

Lorsque Y est Al, l'agent de transfert de formule (III) est préparé de préférence par réaction  
35 de AlCl<sub>3</sub> avec un dérivé d'un composé de formule X-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-B1 décrit ci-dessus, ce dérivé pouvant être un sel ionique à base de lithium ou de potassium, par exemple de formule respective Li(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-B1 ou K(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-B1 ou leur forme complexée avec un solvant, comme cela est bien connu dans les composés organométalliques à base de lithium ou de potassium.

40 L'agent de transfert est typiquement synthétisé dans des conditions opératoires généralement utilisées dans la synthèse des composés organométalliques, c'est-à-dire dans

des conditions anhydres et sous atmosphère inerte, dans des solvants éthers, par un ajout contrôlé d'une solution du substrat, tel qu'un goutte à goutte, au réactif en suspension dans le solvant. La récupération de l'agent de transfert se fait de manière connue en soi, par exemple par évaporation du solvant de synthèse ou par recristallisation dans un solvant ou un mélange de solvants.

Selon une première variante du procédé, le catalyseur métallocène est un métallocène comportant le motif (en anglais « moiety ») de formule (IV-1)



10

Met étant un atome de métal du groupe 4 ou un atome de métal de terre rare, Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup>, identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles, les groupes indényles et les groupes fluorényles, les groupes pouvant être substitués ou non,

P étant un groupe pontant les deux groupes Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup>, et comprenant au moins un atome de silicium ou de carbone.

Dans la formule (IV-1), l'atome Met est relié à une molécule de ligand constituée des deux groupes Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup> reliés entre eux par le pont P.

20

Selon une deuxième variante du procédé, le catalyseur métallocène est un métallocène comportant le motif (en anglais « moiety ») de formule (IV-2)



Met étant un atome de métal du groupe 4 ou un atome de métal de terre rare, Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup>, identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles, les groupes indényles et les groupes fluorényles, les groupes pouvant être substitués ou non.

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.

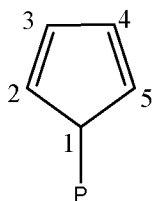
A titre de groupes cyclopentadiényles, fluorényles et indényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone. Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes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

Dans le cas d'un métallocène ponté de formule (IV-1), à titre de groupe cyclopentadiényle

40

substitué, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2 ou 3, tels que les groupes tétraméthylcyclopentadiényle, 3-triméthylsilylcyclopentadiényle. 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, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

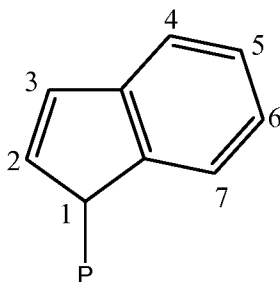
5



10

Dans le cas d'un métallocène ponté de formule (IV-1), à titre de groupe indényle substitué en position 2, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2 tels que les groupes 2-méthylindényle, 2-phénylindényle. 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, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

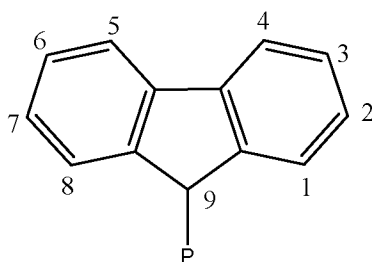
15



20

Dans le cas d'un métallocène ponté de formule (IV-1), à 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.

25



30

35

Dans le cas d'un métallocène non ponté de formule (IV-2), à titre de groupe cyclopentadiényle substitué, on peut citer les groupes 3-triméthylsilylcyclopentadiényle, tétraméthylcyclopentadiényle ; à titre de groupe indényle substitué, on peut citer les groupes méthylindényle, phénylindényle ; à titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer les groupes 2,7-ditertiobutyle-fluorényle et 3,6-ditertiobutyle-fluorényle.

40

Avantageusement, que le métallocène soit de formule (IV-1) ou (IV-2), Cp<sup>1</sup> représente un groupe cyclopentadiényle substitué ou non substitué et Cp<sup>2</sup> représente un groupe fluorényle substitué ou non substitué. Mieux, Cp<sup>1</sup> représente un groupe cyclopentadiényle non substitué et Cp<sup>2</sup> représente un groupe fluorényle non substitué.

5

De préférence, le symbole P, désigné sous le terme de pont, répond à la formule MR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, M représentant un atome de silicium ou de carbone, de préférence un atome de silicium, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, le pont P est de formule SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, étant tels que définis précédemment. De manière encore plus préférentielle, il répond à la formule SiMe<sub>2</sub>.

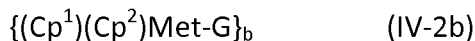
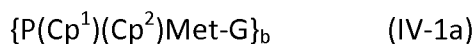
10

Que le métallocène soit de formule (IV-1) ou (IV-2), le symbole Met représente de préférence un atome de métal de terre rare, de manière plus préférentielle un atome de lanthanide (Ln) dont le numéro atomique va de 57 à 71, de manière encore plus préférentielle un atome de néodyme (Nd).

15

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le catalyseur métallocène est de formule (IV-1a) ou (IV-2b)

20



dans lesquelles

25

- Met représente un atome de métal de terre rare,
- le symbole G désignant un 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<sub>4</sub>,
- P, Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup> étant tels que définis précédemment,
- b étant égal à 1 ou 2.

30

Que le métallocène soit de formule (IV-1a) ou (IV-2b), le symbole Met représente de préférence un atome de lanthanide (Ln) dont le numéro atomique va de 57 à 71, de manière plus préférentielle un atome de néodyme (Nd).

35

Le métallocène 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 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 réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un

40

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 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.

Avantageusement, que le métallocène soit de formule (IV-1a) ou (IV-2b), Cp<sup>1</sup> représente un groupe cyclopentadiényle substitué ou non substitué et Cp<sup>2</sup> représente un groupe fluorényle substitué ou non substitué. Mieux, Cp<sup>1</sup> représente un groupe cyclopentadiényle non substitué et Cp<sup>2</sup> représente un groupe fluorényle non substitué. Le groupe fluorényle non substitué est de formule C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation décrits, le catalyseur métallocène est de préférence un 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)

20



dans laquelle

- L représente un 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.

25

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

30

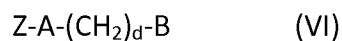
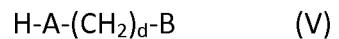
De manière plus préférentielle, le catalyseur métallocène est de formule (IV-3a) ou (IV-3b) ou (IV-3c).

35



40

Ainsi, l'utilisation de l'agent de transfert, autre objet de l'invention, permet d'accéder aux copolymères conformes à l'invention, qu'ils soient monofonctionnels en extrémité de chaîne ou téléchéliques. De tels copolymères répondent en particulier aux formules suivantes (V) et (VI)



5 H représentant un atome d'hydrogène ;

A représentant la chaîne copolymère telle que définie précédemment selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention ;

B et d étant tels que définis précédemment selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

10

Un autre objet de l'invention est le composé de formule (II), dont la préparation est requise dans l'étape (a) du procédé conforme à l'invention,



15 y étant égal à 2 ou 3,

lorsque y = 2, le symbole Y étant un alcalino-terreux ou le zinc, et lorsque y = 3, Y étant l'aluminium ;

d étant un nombre entier de 0 à 50, avantageusement de 0 à 11 ;

20 le symbole A représentant la chaîne copolymère A définie selon l'un quelconque des modes de réalisation décrits,

B1 étant choisi dans le groupe constitué par N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub> ; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe ; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> ; C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> ; C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> ; CH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

25 Plus particulièrement, le composé de formule (II) est tel que Y est Mg, B1 représente le groupe N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>) ou le groupe N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et d va de 1 à 11 ou égal à 3.

30 Le copolymère conforme à l'invention, notamment lorsqu'il est un élastomère, peut être utilisé dans une composition de caoutchouc, en particulier dans un produit semi-fini pour pneumatique.

35 La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut contenir en plus du copolymère tout ingrédient traditionnellement utilisé dans une composition de caoutchouc pour pneumatique, comme par exemple une charge renforçante telle qu'un noir de carbone ou une silice, un système plastifiant, un système de réticulation, en particulier de vulcanisation, un ou des antioxydants.

40 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.

## II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

### 5 II.1-Méthodes de caractérisation :

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

Les analyses de SEC ont été réalisées à haute température (HT-SEC) en utilisant un appareil Viscotek (de Malvern Instruments) équipé avec 3 colonnes (PLgel Olexis 300 mm x 7 mm I. D. de Agilent Technologies) et de 3 détecteurs (réfractomètre, viscosimètre et diffusion de la lumière). 200 µL d'une solution de l'échantillon à une concentration de 5 mg mL<sup>-1</sup> ont été élués dans le 1,2,4-trichlorobenzène en utilisant un débit de 1 mL min<sup>-1</sup> à 150°C. La phase mobile a été stabilisée par du 2,6-di(tert-butyl)-4-méthylphénol (200 mg L<sup>-1</sup>). Le logiciel OmniSEC a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données. Les masses molaires moyennes en nombre Mn et l'indice de polydispersité Đ ont été calculées par calibration universelle en utilisant des standards de polystyrène.

#### Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La spectroscopie RMN haute résolution a été effectuée sur un spectromètre Bruker DRX 400 opérant à 400 MHz pour le proton et 101 MHz pour le carbone 13. Les acquisitions ont été faites à 363 K en utilisant une sonde 5 mm QNP pour le <sup>1</sup>H et une sonde PSEX 10 mm pour le <sup>13</sup>C NMR. Les échantillons ont été analysés à une concentration de 5-15 % en masse. Un mélange de tétrachloroéthylène (TCE) et de benzène deutéré (C6D6) (2/1 v/v) a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en unité ppm, relativement au tétraméthylsilane comme référence interne pour la RMN 1H et au signal de méthylène à 30 ppm des enchaînement d'unités éthylène pour le <sup>13</sup>C .

La microstructure des copolymères éthylène/butadiène est déterminée par RMN <sup>13</sup>C suivant la méthode décrite dans *Macromolecules* **2001**, 34, 6304-6311.

### 30 II.2-Exemple de préparation d'un agent de transfert :

Exemple 1 : préparation de l'agent de transfert MgR<sub>2</sub> (R= 1-propyl-2,2,5,5-tétraméthyl-1-aza-2,5-disilacyclopentane, répondant à la formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>))

Dans un ballon de 100 mL, on introduit sous atmosphère inerte d'argon, 2,6 g (2 équivalents) de magnésium puis 50 mL de THF sec.

On additionne ensuite à température ambiante et goutte à goutte 13,3 mL (15 g, 1 équivalent) de 1-(3-bromopropyl)-2,2,5,5-tétraméthyl-1-aza-2,5-disilacyclopentane.

On récupère ensuite la solution de 1-(3-bromopropyl)-2,2,5,5-tétraméthyl-1-aza-2,5-disilacyclopentane magnésium en canulant cette solution dans un tube de Schlenk sous argon afin d'éliminer le magnésium qui n'a pas réagi.

On ajoute sur cette solution, 5,5 mL (1,2 équivalent) de dioxane afin de déplacer l'équilibre

de Schlenk pour former le composé  $MgR_2$  (R= 1-propyl-2,2,5,5-tétraméthyl-1-aza-2,5-disilacyclopentane) et précipiter  $MgBr_2$ .

Cette solution est ensuite filtrée sous argon sur célite afin de récupérer  $MgR_2$  en solution dans le THF. On ajoute 100 mL de  $Bu_2O$  à cette solution et le THF est distillé sous vide à

5 température ambiante.

On obtient ainsi une solution de  $MgR_2$  dans le  $Bu_2O$ .

II.2-Exemples de préparation de copolymères monofonctionnels, impliquant une étape (b) de terminaison par réaction avec un composé comportant un proton acide et de façon  
10 concomitante une étape (c) de modification de la fonction :

Exemple 2 :

Dans un ballon contenant 200 mL de toluène sec, on introduit 8,5 mL (1,96 mmol) de  $MgR_2$  (0,23 M dans le dibutyl éther) préparé suivant l'exemple 1.

15 La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 250 mL.

On transfère ensuite une solution de 31,3 mg de complexe  $[Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]$  (Nd = 49  $\mu$ mol ; Mg/Nd = 40).

L'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 4 bars au moyen d'un mélange gazeux de monomère éthylène / 1,3-butadiène de composition constante (5 % molaire de

20 1,3-butadiène) à 70°C.

Le réacteur est dégazé au bout de 2 h de polymérisation et la température est ramenée à 20°C.

Le milieu de polymérisation est versé dans une solution de méthanol/HCl 1M et est agité pendant 1 heure.

25 Le polymère précipité est solubilisé dans le toluène puis est précipité dans une solution méthanol pour être ainsi lavé. Le polymère est finalement séché.

On récupère 23,6 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction  $NH_3Cl$  attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe  $-(CH_2)_3-$ .

30 La masse molaire moyenne en nombre est déterminée par analyse HT-SEC, 150 °C :  $M_n = 9\ 085\ g\ mol^{-1}$ ,  $D = 2,18$ .

Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/ $C_6D_6$ , 400 MHz, 363K) montre le signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm (large,  $-CH_2-NH_3Cl$ ) et celui caractéristique des protons de l'ammonium à  $\delta = 8,59$  ppm (large,  $-NH_3Cl$ ).

35 La composition du copolymère est de 95,6 %mol d'éthylène. Le 1,3-butadiène est inséré à 24,7 %mol 1,4-*trans*, 11,0 %mol 1,2 et 64,3 %mol sous la forme de cycles.

Exemple 3 :

Le même mode opératoire que l'exemple 2 est suivi pour la synthèse de ce copolymère mais avec un mélange de monomère à 20 %mol de 1,3-butadiène.

40 On récupère 7,3 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction  $NH_3Cl$  attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe  $-(CH_2)_3-$ .

La masse molaire moyenne en nombre est déterminée par analyse HT-SEC, 150 °C :  $M_n = 6800 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\mathcal{D} = 2,07$ .

Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 363K) montre le signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68 \text{ ppm}$  (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>Cl) et celui caractéristique des protons de l'ammonium à  $\delta = 8,62 \text{ ppm}$  (large, -NH<sub>3</sub>Cl).

5

La composition du copolymère est de 80,0 %mol d'éthylène. Le 1,3-butadiène est inséré à 19,0 %mol 1,4-*trans*, 44,5 %mol 1,2 et 36,5 %mol sous la forme de cycles.

#### Exemple 4 :

10 Le même mode opératoire que l'exemple 2 est suivi pour la synthèse de ce copolymère mais on introduit 2,2 mL (0,51 mmol) de MgR<sub>2</sub> (0,23 M dans le dibutyl éther) pour 31,3 mg de complexe [Me<sub>2</sub>SiFlu<sub>2</sub>Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)] (Nd = 49  $\mu\text{mol}$ ; Mg/Nd = 10,3) et on utilise un mélange de monomère à 20 %mol de 1,3-butadiène.

On récupère 16,8 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction NH<sub>3</sub>Cl attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

15

La masse molaire moyenne en nombre est déterminée par analyse HT-SEC, 150 °C :  $M_n = 25220 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\mathcal{D} = 2,2$ .

Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 363K) montre le signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68 \text{ ppm}$  (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>Cl) et celui caractéristique des protons de l'ammonium à  $\delta = 8,62 \text{ ppm}$  (large, -NH<sub>3</sub>Cl).

20

La composition du copolymère est de 80,1 %mol d'éthylène. Le 1,3-butadiène est inséré à 17,5 %mol 1,4-*trans*, 45,2 %mol 1,2 et 37,3 %mol sous la forme de cycles.

#### Exemple 5 :

25 Le même mode opératoire que l'exemple 4 est suivi pour la synthèse de ce copolymère mais la polymérisation dure cette fois 4 h.

On récupère 27,6 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction NH<sub>3</sub>Cl attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

La masse molaire moyenne en nombre est déterminée par analyse HT-SEC, 150 °C :  $M_n = 39730 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\mathcal{D} = 2,3$ .

30

Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 363K) permet d'observer le méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68 \text{ ppm}$  (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>Cl).

La composition du copolymère est de 79,3 %mol d'éthylène. Le 1,3-butadiène est inséré à 28,1 %mol 1,4-*trans*, 38,7 %mol 1,2 et 33,2 %mol sous la forme de cycles.

35

#### Exemple 6 :

Le même mode opératoire que l'exemple 2 est suivi pour la synthèse de ce copolymère mais avec un mélange de monomère à 30 %mol de 1,3-butadiène.

On récupère 7,3 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction NH<sub>3</sub>Cl attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

40

Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 363K) montre le signal

caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_3\text{Cl}$ ) et celui caractéristique des protons de l'ammonium à  $\delta = 8,59$  ppm (large,  $-\text{NH}_3\text{Cl}$ ).

La composition du copolymère est de 75.3 %mol d'éthylène. Le 1,3-butadiène est inséré à 25,7 %mol 1,4-*trans*, 44,2 %mol 1,2 et 30.1 %mol sous la forme de cycles.

5

#### Exemple 7 :

Dans un ballon contenant 200 mL de toluène sec, on introduit 1,24 mL (284  $\mu\text{mol}$ ) de  $\text{MgR}_2$  (0,23 M dans le dibutyl éther) préparé suivant l'exemple 1. La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 250 mL. On transfère ensuite une solution  
10 contenant 30,7 mg de complexe  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$  ( $\text{Nd} = 57 \mu\text{mol}$  ;  $\text{Mg}/\text{Nd} = 5$ ).

L'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 4 bars au moyen d'un mélange gazeux de monomère éthylène / 1,3-butadiène de composition constante (20 % molaire de 1,3-butadiène) à 80°C. Le réacteur est dégazé au bout de 90 minutes de polymérisation et la  
15 température est ramenée à 20°C. Le milieu de polymérisation est versé dans une solution de méthanol/HCl 1M et est agité pendant 1 heure. Le polymère précipité est re-solubilisé dans le toluène, puis est précipité dans une solution méthanol pour être ainsi lavé. Le polymère est finalement séché.

On récupère 9,89 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne une fonction  $-\text{NH}_3\text{Cl}$  (ou sous forme  $-\text{NH}_2$ ) attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe  $-(\text{CH}_2)_3-$ . Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 363K) montre le signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'amine à  $\delta = 2,53$  ppm (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) et celui du méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_3\text{Cl}$ ). La composition du copolymère est de 67,6 %mol d'éthylène et de 32,4% de butadiène. Le 1,3-butadiène est  
25 inséré sous deux formes, 97,4 %mol de motifs 1,4-*trans* et 2,6 %mol d'unités 1,2.

### II.3-Exemples de préparation de copolymères monofonctionnels, impliquant une étape (c) de modification de la fonction :

#### 30 Exemple 8, l'étape (c) étant une réaction d'hydrolyse en milieu basique :

Une fraction du polymère de l'exemple 2 est prélevée (10 g). Le polymère est solubilisé dans le toluène puis est précipité à l'aide d'une solution méthanol/NaOH (1M) et est agité pendant 1 heure à température ambiante.

Le polymère est récupéré puis lavé au méthanol et séché sous vide à 60°C.

35 On récupère 8,2 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction  $\text{NH}_2$  attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe  $-(\text{CH}_2)_3-$ .

Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 363K) montre la disparition des signaux caractéristiques de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm, (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_3\text{Cl}$ ) et  $\delta = 8,59$  ppm, (large,  $-\text{NH}_3\text{Cl}$ ) au profit du signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'amine à  $\delta =$   
40 2,53 ppm (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ).

Exemple 9, l'étape (c) étant une réaction d'hydrolyse en milieu basique :

Une fraction du polymère de l'exemple 3 est prélevée (8 g). Le polymère est solubilisé dans le toluène puis est précipité à l'aide d'une solution méthanol/NaOH (1M) et est agité pendant 1 heure à température ambiante.

5 Le polymère est récupéré puis lavé au méthanol et séché sous vide à 60°C.

On récupère 7,8 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction NH<sub>2</sub> attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

10 Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 363K) montre la disparition des signaux caractéristiques de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm, (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>Cl) et  $\delta = 8,62$  ppm, (large, -NH<sub>3</sub>Cl) au profit du signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'amine à  $\delta = 2,53$  ppm (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>).

Exemple 10, l'étape (c) étant une réaction d'hydrolyse en milieu basique :

15 Une fraction du polymère de l'exemple 4 est prélevée (7 g). Le polymère est solubilisé dans le toluène puis est précipité à l'aide d'une solution méthanol/NaOH (1M) et est agité pendant 1 heure à température ambiante.

Le polymère est récupéré puis lavé au méthanol et séché sous vide à 60°C.

On récupère 5,3 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction NH<sub>2</sub> attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

20

Exemple 11, l'étape (c) étant une réaction d'hydrolyse en milieu basique :

Une fraction du polymère de l'exemple 5 est prélevée (13 g). Le polymère est solubilisé dans le toluène puis est précipité à l'aide d'une solution méthanol/NaOH (1M) et est agité pendant 1 heure à température ambiante.

25 Le polymère est récupéré puis lavé au méthanol et séché sous vide à 60°C.

On récupère 12,0 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction NH<sub>2</sub> attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

30 Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 363K) montre la disparition du signal caractéristique de l'ammonium observé à  $\delta = 2,68$  ppm, (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>Cl) au profit du signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'amine à  $\delta = 2,53$  ppm (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>).

Exemple 12, l'étape (c) étant une réaction d'hydrolyse en milieu basique :

35 Une fraction du polymère de l'exemple 6 est prélevée (3 g). Le polymère est solubilisé dans le toluène puis est précipité à l'aide d'une solution méthanol/NaOH (1M) et est agité pendant 1 heure à température ambiante.

Le polymère est récupéré puis lavé au méthanol et séché sous vide à 60°C.

On récupère 2,5 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction NH<sub>2</sub> attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

40 Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 363K) montre la disparition des signaux caractéristiques de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm, (large, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>Cl) et  $\delta = 8,59$  ppm,

(large,  $-\text{NH}_3\text{Cl}$ ) au profit du signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'amine à  $\delta = 2,53$  ppm (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ).

II.4-Exemple de préparation d'un copolymère téléchélique, impliquant une étape (b) de terminaison par réaction avec un agent de fonctionnalisation :

Exemple 13 :

Préparation d'un EBR téléchélique Z-EBR- $(\text{CH}_2)_3$ -B (avec Z = I ; B =  $\text{NH}_3\text{Cl}$ ) avec une alimentation contenant 20 %mol de 1,3-butadiène

Dans un ballon contenant 200 mL de toluène sec, on introduit 8,5 mL (1,96 mmol) de  $\text{MgR}_2$  (0,23 M dans le dibutyl éther) préparé suivant l'exemple 1.

La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 250 mL.

On transfère ensuite une solution de 31,3 mg de complexe  $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$  ( $\text{Nd} = 49 \mu\text{mol}$  ;  $\text{Mg}/\text{Nd} = 40$ ).

L'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 4 bars au moyen d'un mélange gazeux de monomère éthylène / 1,3-butadiène de composition constante (20 %molaire de 1,3-butadiène) à  $70^\circ\text{C}$ .

Le réacteur est dégazé au bout de 2 h de polymérisation et la température du milieu réactionnel est maintenue à  $70^\circ\text{C}$ .

Afin d'avoir un copolymère de référence avant la réaction avec l'agent de fonctionnalisation, en l'espèce le copolymère monofonctionnel, un prélèvement de 100 mL du milieu réactionnel est alors effectué. Ce prélèvement est versé dans une solution méthanol/HCl 1M et est agité pendant 1 heure. Le polymère de référence précipité est solubilisé dans le toluène puis est précipité dans une solution méthanol pour être ainsi lavé.

Le polymère est finalement séché.

On récupère 7,4 g de copolymère portant en extrémité de la chaîne copolymère la fonction  $\text{NH}_3\text{Cl}$  attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe  $-(\text{CH}_2)_3-$ .

Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 363K) montre le signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_3\text{Cl}$ ) et celui caractéristique des protons de l'ammonium à  $\delta = 8,58$  ppm (large,  $-\text{NH}_3\text{Cl}$ )

La composition du copolymère de référence est de 80,8 %mol d'éthylène. Le 1,3-butadiène est inséré à 18,7 %mol 1,4-*trans*, 39,9 %mol 1,2 et 41,4 %mol sous la forme de cycles.

Au milieu réactionnel, une solution de 3,8 g d'iode (15 mmol) dans le THF (rapport molaire I/Mg = 15) est ajoutée et le mélange est agité pendant 2 heures à  $70^\circ\text{C}$ .

La température est ramenée à  $20^\circ\text{C}$ . Le milieu de polymérisation est versé dans une solution méthanol/HCl 1M et est agité pendant 1 heure.

Le polymère précipité est solubilisé dans le toluène puis est précipité dans une solution méthanol pour être ainsi lavé.

Le polymère est finalement séché.

On récupère 6,3 g de copolymère portant à une extrémité de chaîne la fonction  $\text{NH}_3\text{Cl}$  attachée à la chaîne par l'intermédiaire du groupe  $-(\text{CH}_2)_3-$  et à l'autre extrémité de chaîne la fonction I.

- 5 Le spectre de RMN proton (2/1 v/v TCE/ $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 363K) montre le signal caractéristique du méthylène en position  $\alpha$  de l'ammonium à  $\delta = 2,68$  ppm (large,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_3\text{Cl}$ ) et celui caractéristique des protons de l'ammonium à  $\delta = 8,52$  ppm (large,  $-\text{NH}_3\text{Cl}$ ) mais aussi celui caractéristique de méthylènes en position  $\alpha$  d'un groupe iodo à  $\delta = 2,94$  ppm (multiplet,  $-\text{CH}_2-\text{I}$ )

10

## REVENDICATIONS

1. Copolymère comprenant une chaîne copolymère A portant une fonction B choisie dans le groupe constitué par les fonctions B1 et B2,
- 5
- la chaîne copolymère A étant une chaîne copolymère comprenant des unités monomères M1 et des unités monomères M2, M1 étant un diène conjugué et M2 étant un monomère choisi dans le groupe constitué par les  $\alpha$ -monooléfines, l'éthylène et leurs mélanges,
- 10
- B1 étant choisie dans le groupe constitué par  $N(SiMe_3)_2$  ;  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ; para- $C_6H_4(NMe_2)$  ; para- $C_6H_4(OMe)$  ; para- $C_6H_4(N(SiMe_3)_2)$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4NMe_2$  ; ortho- $CH_2-C_6H_4OMe$  ;  $C_6F_5$  ;  $C_3F_7$  ;  $C_6F_{13}$  ;  $CH(OCH_2CH_2O)$  ;
  - B2 étant une fonction dérivant de B1.
- 15
2. Copolymère selon la revendication 1 dans lequel la fonction B est portée en extrémité de la chaîne copolymère A.
3. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel la fonction B est attachée à la chaîne copolymère A directement par une liaison covalente ou par l'intermédiaire d'un groupe divalent de formule (I)
- 20
- $$-(CH_2)_w- \quad (I)$$
- dans laquelle w est un nombre entier de 1 à 50.
4. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la fonction B est la fonction B1.
- 25
5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la fonction B1 est le groupe  $N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)$  ou le groupe  $N(SiMe_3)_2$ .
- 30
6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel w varie dans un domaine allant de 1 à 11, de préférence est égal à 3.
7. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la fonction B2 est choisie dans le groupe constitué par les amines, les ammoniums et les cétones.
- 35
8. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la fonction B2 est une amine, de préférence primaire.
9. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, lequel copolymère porte

en outre une fonction Z, à la condition que si les fonctions B et Z sont en extrémité de chaîne du copolymère, les fonctions B et Z sont portées respectivement par des extrémités différentes.

- 5 **10.** Copolymère selon la revendication 9 dans lequel la fonction Z est portée en extrémité de la chaîne copolymère A.
- 11.** Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel M1 est un monomère choisi dans le groupe constitué par le 1,3-butadiène, l'isoprène et leur  
10 mélange, de préférence est le 1,3-butadiène.
- 12.** Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel M2 est l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'une  $\alpha$ -monooléfine.
- 15 **13.** Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel les unités monomères M1 représentent plus de 40%, préférentiellement plus de 60% en mole des unités monomères du copolymère.
- 14.** Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel les unités  
20 monomères M1 représentent moins de 35% en mole des unités monomères du copolymère.
- 15.** Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel les unités éthylène représentent plus de 50%, préférentiellement plus de 65% en mole des unités  
25 monomères du copolymère.
- 16.** Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel les unités monomères M1 contiennent plus de 80% en mole de motif résultant d'une insertion 1,4-trans de M1 dans la chaîne copolymère.  
30
- 17.** Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, lequel copolymère est un copolymère de M1 et de M2.
- 18.** Procédé pour préparer un copolymère comprenant une chaîne copolymère A, lequel  
35 procédé comprend l'étape (a), l'étape (b) et le cas échéant l'étape (c) suivantes :
- (a) la préparation d'un composé de formule (II)
- $$Y(A-(CH_2)_d-B1)_y \quad (II)$$
- dans laquelle
- y est égal à 2 ou 3,
  - lorsque y = 2, le symbole Y est un alcalino-terreux ou le zinc, et lorsque y = 3,  
40

Y est l'aluminium ;

- d est un nombre entier de 0 à 50, avantageusement de 0 à 11 ;
- le symbole A représentant une chaîne copolymère A comprenant des unités monomères M1 et des unités monomères M2, M1 étant un diène conjugué et M2 étant un monomère choisi dans le groupe constitué par les  $\alpha$ -monooléfines, l'éthylène et leurs mélanges,
- B1 est choisi dans le groupe constitué par N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe) ; para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub> ; ortho-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe ; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> ; C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> ; C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> ; CH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)

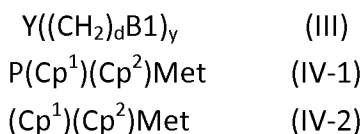
5

10

- (b) une réaction de terminaison de la chaîne copolymère A,
- (c) une réaction de modification de la fonction B1.

**19.** Procédé selon la revendication 18 dans lequel le composé de formule (II) est préparé par la copolymérisation d'un mélange monomère contenant le monomère M1 et le monomère M2 en la présence d'un système catalytique comprenant un agent de transfert de formule (III) et un catalyseur métallocène comportant le motif de formule (IV-1) ou (IV-2)

15



20

Met étant un atome de métal du groupe 4 ou un atome de métal de terre rare,  
P étant un groupe pontant les deux groupes Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup>, et comprenant au moins un atome de silicium ou de carbone,

25

Y, B1, d et y étant tels que définis à la revendication 18,  
Cp<sup>1</sup> et Cp<sup>2</sup>, identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes cyclopentadiényles, les groupes indényles et les groupes fluorényles, les groupes pouvant être substitués ou non.

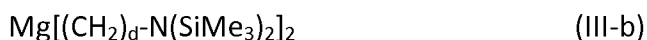
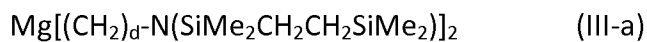
30

**20.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 19 dans lequel M1 est un monomère choisi dans le groupe constitué par le 1,3-butadiène, l'isoprène et leur mélange, de préférence est le 1,3-butadiène.

35

**21.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20 dans lequel M2 est l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'une  $\alpha$ -monooléfine.

**22.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 21 dans lequel l'agent de transfert est de formule (III-a) ou (III-b), avec d allant de 1 à 11.

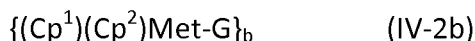
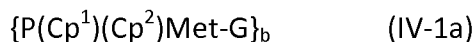


23. Procédé selon la revendication 22 dans lequel d est égal à 3.

5

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23 dans lequel Met représente un atome de métal de terre rare, de préférence un atome de lanthanide Ln dont le numéro atomique va de 57 à 71, de manière plus préférentielle un atome de néodyme.

10 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 24 dans lequel le catalyseur métallocène est de formule (IV-1a) ou (IV-2b)



15 - le symbole G désignant un halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode ou un groupe comprenant le motif borohydrure  $\text{BH}_4$

- P,  $\text{Cp}^1$  et  $\text{Cp}^2$  étant tels que définis à la revendication 19,

- Met étant tel que défini à la revendication 24,

20 - b étant égal à 1 ou 2.

26. Procédé selon la revendication 25 dans lequel le symbole G désigne le chlore ou le groupe de formule (IV) :



25 dans laquelle

- L représente un 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,

30 - c, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 26 dans lequel P répond à la formule  $\text{MR}^1\text{R}^2$ , M représentant un atome de silicium ou de carbone,  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

35

28. Procédé selon la revendication 27 dans lequel M est Si et  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  désignent de préférence chacun un groupe méthyle.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 28 dans lequel  $\text{Cp}^1$  représente un groupe cyclopentadiényle substitué ou non substitué et  $\text{Cp}^2$  représente un groupe

40

fluorényle substitué ou non substitué, de préférence Cp<sup>1</sup> représente un groupe cyclopentadiényle non substitué et Cp<sup>2</sup> représente un groupe fluorényle non substitué.

- 5 **30.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 29 dans lequel le catalyseur métallocène est de formule (IV-3a), (IV-3b) ou (IV-3c)



10

- 31.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 30 dans lequel l'étape (b) est une réaction du composé de formule (II) avec un composé comportant un proton acide ou avec un agent de fonctionnalisation.

15

- 32.** Utilisation d'un agent de transfert tel que défini à la revendication 19, 22 ou 23 dans la synthèse d'un copolymère défini à l'une quelconque des revendications 1 à 17.

20

- 33.** Composé de formule (II) telle que définie à la revendication 18, de préférence avec Y étant Mg, B1 représentant le groupe N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>) ou le groupe N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. et d allant de 1 à 11 ou étant égal à 3.

25

- 34.** Composition de caoutchouc qui comprend un copolymère défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, le copolymère étant un élastomère.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/080064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08F2/38 C08F2/40 C08F210/02 C08F236/06  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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	WO 2010/139449 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 9 December 2010 (2010-12-09) page 4 - page 5 page 10 - page 19 page 22 claims 1-21	1-34
A	WO 2010/139450 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 9 December 2010 (2010-12-09) the whole document	1-34
A	FR 2 987 838 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIEN [FR]; CPE LYON F) 13 September 2013 (2013-09-13) claims 1-13	1-34
	----- -/--	

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  11 January 2017	Date of mailing of the international search report  18/01/2017
--	--

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  Nikolai, Joachim
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/080064

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011/028657 A1 (CLARK THOMAS P [US] ET AL) 3 February 2011 (2011-02-03) compound (I) -----	1-34
A	Thomas Chenal ET AL: "End-capped Oligomers of Ethylene, Olefins and Dienes, by means of Coordinative Chain Transfer Polymerization using Rare Earth Catalysts" In: "Oligomerization of Chemical and Biological Compounds", 18 June 2014 (2014-06-18), InTech, XP055293852, ISBN: 978-953-51-1617-2, DOI: 10.5772/58217, the whole document -----	1-34
A	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 April 2004 (2004-04-29) cited in the application the whole document -----	1-34
X,P	WO 2016/092227 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; CPE LYON F) 16 June 2016 (2016-06-16) the whole document -----	1-34

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/080064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 2010139449 A1	09-12-2010	CN 102449002 A	09-05-2012		
		EP 2438095 A1	11-04-2012		
		FR 2946048 A1	03-12-2010		
		JP 5623514 B2	12-11-2014		
		JP 2012528906 A	15-11-2012		
		KR 20120031186 A	30-03-2012		
		US 2013274407 A1	17-10-2013		
		WO 2010139449 A1	09-12-2010		
		WO 2010139450 A1	09-12-2010	CN 102448970 A	09-05-2012
EP 2438072 A1	11-04-2012				
FR 2946047 A1	03-12-2010				
JP 5752681 B2	22-07-2015				
JP 2012528811 A	15-11-2012				
KR 20120023146 A	12-03-2012				
US 2012135857 A1	31-05-2012				
WO 2010139450 A1	09-12-2010				
FR 2987838 A1	13-09-2013			CA 2864742 A1	19-09-2013
		CN 104254548 A	31-12-2014		
		EP 2825573 A1	21-01-2015		
		FR 2987838 A1	13-09-2013		
		JP 2015510018 A	02-04-2015		
		US 2015038647 A1	05-02-2015		
		WO 2013135314 A1	19-09-2013		
US 2011028657 A1	03-02-2011	BR 112012001942 A2	15-03-2016		
		CA 2768987 A1	03-02-2011		
		CN 102471393 A	23-05-2012		
		EP 2459597 A1	06-06-2012		
		JP 5744868 B2	08-07-2015		
		JP 2013501093 A	10-01-2013		
		KR 20120065340 A	20-06-2012		
		SG 177774 A1	29-03-2012		
		US 2011028657 A1	03-02-2011		
		US 2013072377 A1	21-03-2013		
		US 2013072639 A1	21-03-2013		
		US 2013072640 A1	21-03-2013		
		US 2013072707 A1	21-03-2013		
		US 2013085247 A1	04-04-2013		
WO 2011014533 A1	03-02-2011				
WO 2004035639 A1	29-04-2004	AU 2003286138 A1	04-05-2004		
		BR 0315380 A	23-08-2005		
		CA 2502345 A1	29-04-2004		
		CN 1711292 A	21-12-2005		
		CN 101045770 A	03-10-2007		
		EP 1554321 A1	20-07-2005		
		JP 5301073 B2	25-09-2013		
		JP 2006503141 A	26-01-2006		
		KR 20050101157 A	20-10-2005		
		RU 2312870 C2	20-12-2007		
		US 2005239639 A1	27-10-2005		
		WO 2004035639 A1	29-04-2004		
		WO 2016092227 A1	16-06-2016	FR 3029920 A1	17-06-2016
				WO 2016092227 A1	16-06-2016

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/080064

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F2/38 C08F2/40 C08F210/02 C08F236/06 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	WO 2010/139449 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 9 décembre 2010 (2010-12-09) page 4 - page 5 page 10 - page 19 page 22 revendications 1-21 -----	1-34
A	WO 2010/139450 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 9 décembre 2010 (2010-12-09) le document en entier -----	1-34
A	FR 2 987 838 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIEN [FR]; CPE LYON F) 13 septembre 2013 (2013-09-13) revendications 1-13 ----- -/--	1-34
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  11 janvier 2017	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  18/01/2017	
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  Nikolai, Joachim	

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	US 2011/028657 A1 (CLARK THOMAS P [US] ET AL) 3 février 2011 (2011-02-03) composé (I) -----	1-34
A	Thomas Chenal ET AL: "End-capped Oligomers of Ethylene, Olefins and Dienes, by means of Coordinative Chain Transfer Polymerization using Rare Earth Catalysts" In: "Oligomerization of Chemical and Biological Compounds", 18 juin 2014 (2014-06-18), InTech, XP055293852, ISBN: 978-953-51-1617-2 DOI: 10.5772/58217, le document en entier -----	1-34
A	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 avril 2004 (2004-04-29) cité dans la demande le document en entier -----	1-34
X,P	WO 2016/092227 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; CPE LYON F) 16 juin 2016 (2016-06-16) le document en entier -----	1-34

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/080064

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication			
WO 2010139449	A1	09-12-2010	CN 102449002 A	09-05-2012			
			EP 2438095 A1	11-04-2012			
			FR 2946048 A1	03-12-2010			
			JP 5623514 B2	12-11-2014			
			JP 2012528906 A	15-11-2012			
			KR 20120031186 A	30-03-2012			
			US 2013274407 A1	17-10-2013			
			WO 2010139449 A1	09-12-2010			
			-----				
WO 2010139450	A1	09-12-2010	CN 102448970 A	09-05-2012			
			EP 2438072 A1	11-04-2012			
			FR 2946047 A1	03-12-2010			
			JP 5752681 B2	22-07-2015			
			JP 2012528811 A	15-11-2012			
			KR 20120023146 A	12-03-2012			
			US 2012135857 A1	31-05-2012			
			WO 2010139450 A1	09-12-2010			
			-----				
FR 2987838	A1	13-09-2013	CA 2864742 A1	19-09-2013			
			CN 104254548 A	31-12-2014			
			EP 2825573 A1	21-01-2015			
			FR 2987838 A1	13-09-2013			
			JP 2015510018 A	02-04-2015			
			US 2015038647 A1	05-02-2015			
			WO 2013135314 A1	19-09-2013			
			-----				
US 2011028657	A1	03-02-2011	BR 112012001942 A2	15-03-2016			
			CA 2768987 A1	03-02-2011			
			CN 102471393 A	23-05-2012			
			EP 2459597 A1	06-06-2012			
			JP 5744868 B2	08-07-2015			
			JP 2013501093 A	10-01-2013			
			KR 20120065340 A	20-06-2012			
			SG 177774 A1	29-03-2012			
			US 2011028657 A1	03-02-2011			
			US 2013072377 A1	21-03-2013			
			US 2013072639 A1	21-03-2013			
			US 2013072640 A1	21-03-2013			
			US 2013072707 A1	21-03-2013			
			US 2013085247 A1	04-04-2013			
			WO 2011014533 A1	03-02-2011			
-----							
WO 2004035639	A1	29-04-2004	AU 2003286138 A1	04-05-2004			
			BR 0315380 A	23-08-2005			
			CA 2502345 A1	29-04-2004			
			CN 1711292 A	21-12-2005			
			CN 101045770 A	03-10-2007			
			EP 1554321 A1	20-07-2005			
			JP 5301073 B2	25-09-2013			
			JP 2006503141 A	26-01-2006			
			KR 20050101157 A	20-10-2005			
			RU 2312870 C2	20-12-2007			
			US 2005239639 A1	27-10-2005			
			WO 2004035639 A1	29-04-2004			
			-----				
			WO 2016092227	A1	16-06-2016	FR 3029920 A1	17-06-2016
						WO 2016092227 A1	16-06-2016
-----							