

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 130 802

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

21 14101

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 F 210/02** (2022.01), C 08 F 236/06, 232/04,
C 10 M 143/00, C 10 N 30/02, 30/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.12.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.*

⑦② Inventeur(s) : NGO ROBERT, THUILLIEZ JULIEN et
SOUCHARD THIBAUD.

⑦③ Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.

⑦④ Mandataire(s) : MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.

⑤④ copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène.

⑤⑦ L'invention concerne un copolymère d'éthylène et de
1,3-butadiène qui contient des unités éthylène, des unités
butadiène et des unités 1,2-cyclohexane et qui présente
une masse molaire moyenne en nombre supérieure à
10000 g/mol, la teneur molaire en unités éthylène dans le
copolymère étant supérieure à 90% et inférieure ou égale à
97%, la teneur molaire en unité 1,2-cyclohexane dans le co-
polymère étant supérieure à 1%, les teneurs molaires étant
calculées par rapport au nombre de moles total d'unités
éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane. Un tel copolymère
peut être utilisé comme épaississant dans des compositions
lubrifiantes pour moteur.

FR 3 130 802 - A1



Description

Titre de l'invention : copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène destinés à être utilisés dans des huiles de moteur comme additifs pour améliorer la performance des huiles de moteur à haute température.
- [0002] Les huiles de moteur, compositions lubrifiantes contenant des huiles de base minérales, sont utilisées dans un moteur pour minimiser à froid les pertes énergétiques causées par des frottements dans le moteur et pour maintenir à chaud un film continu de lubrifiant sur les éléments lubrifiés du moteur. Il est important que la viscosité de la composition lubrifiante diminue le moins possible pendant le fonctionnement à chaud pour éviter la rupture du film lubrifiant.
- [0003] Les huiles de base minérales représentent un constituant majeur des compositions lubrifiantes que sont les huiles de moteur. La viscosité d'une huile de base minérale diminue avec une augmentation de la température et augmente avec une diminution de la température. Il s'ensuit que la viscosité d'une composition lubrifiante contenant majoritairement une huile de base minérale voit également sa viscosité varier avec la température.
- [0004] Pour amoindrir l'effet d'une élévation de température sur la viscosité d'une composition lubrifiante, il est connu d'ajouter des additifs à une huile de base minérale. Ces additifs ont un rôle d'épaississement de la composition lubrifiante lorsque la température augmente pour remédier partiellement à la chute de la viscosité notée à chaud. Ils augmentent généralement la viscosité à haute température pour contrer la diminution de viscosité de l'huile de base minérale. Ces additifs épaississants sont généralement des polymères. Les deux grandes familles de polymères commercialisés à ce titre sont les polymères à fonction ester comme les poly(méth)acrylates et les polymères hydrocarbonés comme les polyisobutylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène également appelés OCP, les copolymères de diène et de styrène hydrogénés, ainsi que les polydiènes hydrogénés.
- [0005] La Demanderesse a découvert que des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène peuvent augmenter la viscosité des huiles de base à haute température.
- [0006] Ainsi, un premier objet de l'invention est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui contient des unités éthylène, des unités butadiène et des unités 1,2-cyclohexane et qui présente une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 10000 g/mol, la teneur molaire en unités éthylène dans le copolymère étant supérieure à 90% et inférieure ou égale à 97% , la teneur molaire en unité 1,2-cyclohexane dans le copolymère étant supérieure à 1%, les teneurs molaires étant calculées par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane.

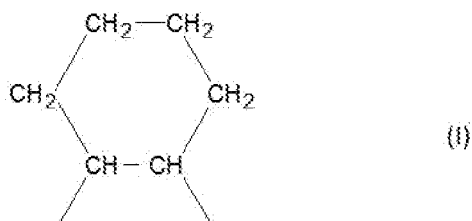
Description détaillée

[0007] 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").

[0008] 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. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage.

[0009] Le copolymère conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, ce qui implique que les unités monomères du copolymère sont celles résultant de la copolymérisation de l'éthylène et du 1,3-butadiène. Le copolymère contient donc des unités éthylène et des unités butadiène. De manière connue, une unité éthylène est une unité monomère de motif $-(CH_2-CH_2)-$. De manière également connue, une unité butadiène est une unité monomère de motif $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$ ou $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ selon que le monomère 1,3-butadiène s'insère dans la chaîne polymère au cours de la réaction de polymérisation par une addition 2,1 ou 1,4. Le copolymère contient aussi des unités 1,2-cyclohexane. La présence de ces motifs cycliques hydrocarbonés saturés à 6 membres dans le copolymère résulte d'une insertion très particulière de l'éthylène et du 1,3-butadiène lors de leur copolymérisation, comme cela est par exemple décrit dans le document WO 2007054224. Une unité 1,2-cyclohexane répond à la formule (I).

[0010]



[0011] Dans la présente invention, les teneurs molaires en une unité dans le copolymère conforme à l'invention sont calculées par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane présentes dans le copolymère.

[0012] Dans le copolymère conforme à l'invention, la teneur molaire en unités éthylène est

supérieure à 90% et inférieure ou égale à 97% et la teneur molaire en unité 1,2-cyclohexane est supérieure à 1%.

- [0013] De préférence, la teneur molaire en unités éthylène dans le copolymère conforme à l'invention est de 92% à 97%. De manière plus préférentielle, la teneur molaire en unités éthylène dans le copolymère conforme à l'invention est de 92% à 96%.
- [0014] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur molaire en unités éthylène dans le copolymère est de 92% à 95%.
- [0015] De préférence, la teneur molaire en unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère conforme à l'invention est supérieure ou égale à 2%. De préférence, la teneur molaire en unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère conforme à l'invention est inférieure à 4%.
- [0016] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la teneur molaire en unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère conforme à l'invention est supérieure à 1% et inférieure à 4%.
- [0017] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, la teneur molaire en unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère conforme à l'invention est supérieure ou égale à 2% et inférieure à 4%.
- [0018] De préférence, la teneur molaire en unité butadiène dans le copolymère conforme à l'invention est supérieure à 1%, préférentiellement supérieure ou égale à 2%. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la teneur molaire en unité butadiène dans le copolymère conforme à l'invention est préférentiellement inférieure à 5%.
- [0019] De préférence, plus de 30% en mole des unités butadiène dans le copolymère conforme à l'invention sont des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$. Lorsque le copolymère contient des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, préférentiellement plus de 50%, plus préférentiellement plus de 80% en mole des unités 1,4-butadiène sont de configuration trans. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le copolymère conforme à l'invention contient préférentiellement des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$ et des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.
- [0020] Le copolymère conforme à l'invention a préférentiellement une température de fusion supérieure ou égale à 97°C, plus préférentiellement une température de fusion supérieure à 97°C.
- [0021] De préférence, le copolymère a un taux de cristallinité supérieure à 35%, préférentiellement compris entre 35% et 50%, plus préférentiellement compris entre 35 et 45%.
- [0022] Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolymère conforme à l'invention est un copolymère statistique.
- [0023] Le copolymère conforme à l'invention a aussi pour caractéristique essentielle une

masse molaire moyenne en nombre, M_n , supérieure à 10000 g/mol. De préférence, la masse molaire moyenne en nombre du copolymère conforme à l'invention est supérieure à 15000 g/mol. De manière plus préférentielle, la masse molaire moyenne en nombre du copolymère conforme à l'invention est supérieure à 20000 g/mol.

[0024] De préférence, le copolymère conforme à l'invention a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 200 000 g/mol, préférentiellement inférieure ou égale à 150 000 g/mol. De manière plus préférentielle, le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure ou égale à 130 000 g/mol, préférentiellement inférieure ou égale à 100 000 g/mol.

[0025] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le copolymère conforme à l'invention a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 10000 g/mol et inférieure à 130 000 g/mol.

[0026] Selon un mode de réalisation particulièrement plus préférentiel de l'invention, le copolymère conforme à l'invention a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 10000 g/mol et inférieure à 100 000 g/mol.

[0027] Le copolymère conforme à l'invention présente de préférence une dispersité $\bar{D}$, égale à M_w/M_n (M_w étant la masse molaire moyenne en poids) supérieure à 1 et inférieure à 5 préférentiellement inférieure à 4, plus préférentiellement inférieure à 3. Les valeurs de M_n , M_w et $\bar{D}$ sont mesurées par analyse de chromatographie à exclusion de taille avec un étalonnage polystyrène.

[0028] Le copolymère conforme à l'invention peut être préparé par copolymérisation d'éthylène et du 1,3-diène en présence d'un système catalytique. Le système catalytique comprend un métallocène de formule (II) et un organomagnésien



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^1R^2 , Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle,

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

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

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

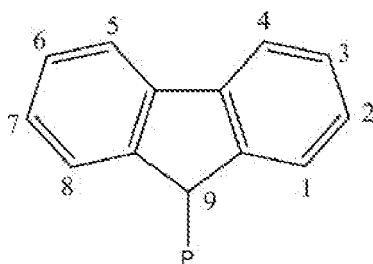
N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane.

[0029] Dans la formule (II), l'atome de néodyme est relié à une molécule de ligand constitué des deux groupes Cp^1 et Cp^2 reliés entre eux par le pont P . De préférence, le symbole

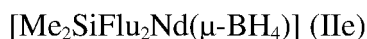
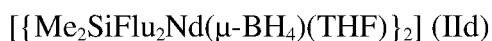
P, désigné sous le terme de pont, répond à la formule ZR^1R^2 , Z représentant un atome de silicium, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, le pont P est de formule SiR^1R^2 , R^1 et R^2 , étant identiques et tels que définis précédemment. De manière encore plus préférentielle, P répond à la formule $SiMe_2$.

[0030] A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone. Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes que sont les fluorènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

[0031] A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer plus particulièrement les groupes 2,7-ditertiobutyle-fluorényle et 3,6-ditertiobutyle-fluorényle. Les positions 2, 3, 6 et 7 désignent respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté dans le schéma ci-après, la position 9 correspondant à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P.



[0032] De préférence, Cp^1 et Cp^2 sont identiques. Avantagusement, dans la formule (II) Cp^1 et Cp^2 représentent chacun le groupe fluorényle. Le groupe fluorényle est de formule $C_{13}H_8$. De préférence, le métallocène est de formule (IIa), (IIb), (IIc), (IId) ou (Ile) dans lesquelles le symbole Flu présente le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$.



[0033] L'organomagnésien utilisé dans le système catalytique à titre de co-catalyseur est un composé qui présente au moins une liaison C-Mg. A titre de composés organomagnésiens, on peut citer les diorganomagnésiens, en particulier les dialkylmagnésiens et les halogénures d'organomagnésien, en particulier les halogénures d'alkylmagnésien. Un diorganomagnésien est typiquement de formule MgR^3R^4 dans laquelle R^3 et R^4 , 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^3

et R⁴ contiennent 2 à 10 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, R³ et R⁴ représentent chacun un alkyle. L'organomagnésien est avantageusement un dialkylmagnésien, mieux le butyléthylmagnésium ou le butyloctylmagnésium, encore mieux le butyloctylmagnésium.

- [0034] 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 méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène.
- [0035] Le métallocène utilisé pour préparer le système catalytique peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme par exemple cela est décrit dans la demande de brevet WO 2007054224. 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 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.
- [0036] L'homme du métier adapte le rapport molaire de l'organomagnésien sur le métal Nd constituant le métallocène selon la masse molaire du copolymère souhaitée. Le rapport molaire peut atteindre la valeur de 100, sachant qu'un rapport molaire inférieur à 10 est plus favorable pour l'obtention de polymères de masses molaires élevées.
- [0037] Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse du métallocène et celle du système catalytique ont lieu dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte. Typiquement, les réactions sont conduites à partir de solvants et de composés anhydres sous azote ou argon anhydre. En particulier, les solvants sont généralement purifiés, par exemple de manière connue par distillation, par traitement sur des colonnes d'alumine, par bullage d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon ou par traitement avec un composé organométallique tel qu'un organolithien, un organomagnésien ou un organoaluminique.
- [0038] Le système catalytique est généralement introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et les monomères.

- [0039] 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 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.
- [0040] Alternativement, le système catalytique peut être préparé par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2017093654 A1 ou dans la demande de brevet WO 2018020122 A1. Selon cette alternative, le système catalytique contient en outre un monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué, auquel cas le système catalytique est à base au moins du métallocène, de l'organomagnésien et du monomère de préformation. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température de 20 à 80°C pendant 10 à 20 minutes pour obtenir un premier produit de 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 tout de suite après sa synthèse dans le procédé de synthèse du copolymère conforme à l'invention ou être stocké sous atmosphère inerte, notamment à une température allant de -20°C à la température ambiante (23°C), avant son utilisation dans le procédé de synthèse du copolymère conforme à l'invention.
- [0041] 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.
- [0042] La polymérisation est conduite de préférence en solution, en procédé continu, semi-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. Les monomères et le système catalytique

peuvent être introduits simultanément dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation, notamment dans le cas d'une polymérisation en continu. La polymérisation 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 25 à 120°C, préférentiellement 30 à 100°C.

- [0043] Au cours de la polymérisation de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans un réacteur de polymérisation, un ajout continu d'éthylène et du 1,3-butadiène peut être réalisé dans le réacteur de polymérisation, auquel cas le réacteur de polymérisation est un réacteur alimenté. Ce mode de réalisation est tout particulièrement adapté pour la synthèse de copolymères statistiques.
- [0044] La polymérisation peut être stoppée par refroidissement du milieu de polymérisation ou par ajout d'un alcool, préférentiellement un alcool contenant 1 à 3 atomes de carbone, par exemple l'éthanol. Le polymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier, par exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.
- [0045] Le copolymère conforme à l'invention est ajouté à une huile de base minérale pour augmenter son indice de viscosité et former une composition lubrifiante adaptée à l'usage envisagé.
- [0046] Comme huiles de base minérales qui peuvent convenir, on peut citer les huiles de base du groupe I, les huiles de base du groupe II et les huiles de base du groupe III, les groupes I à III étant définis selon l'« American Petroleum Institute » (API) dans sa publication « API N°1509 Engine Oil Licensing and Certification System, Appendix E, 14th Edition » de décembre 1996.
- [0047] Le taux de copolymère conforme à l'invention ajouté à une huile de base minérale est ajusté par l'homme du métier selon la nature de l'huile de base minérale, selon les caractéristiques du copolymère comme sa teneur en unités éthylène, sa teneur en unité cyclohexane et sa masse molaire moyenne en nombre, et bien sûr selon l'usage de la composition lubrifiante. Le taux de copolymère ajouté à l'huile de base minérale peut aller jusqu'à 5% en poids d'huile de base minérale, par exemple de 0.01 à 5% en poids d'huile de base minérale, préférentiellement de 0.05 à 2%.
- [0048] L'huile de base additionnée d'un copolymère selon l'invention à un taux ajusté par l'homme du métier pour obtenir l'épaississement souhaité constitue une composition lubrifiante qui peut contenir par ailleurs d'autres additifs traditionnellement utilisés dans une huile de moteur tels que des détergents et dispersants, des antioxydants, des composés ayant une action contre la formation de rouille, de mousse, de gel.
- [0049] Ajoutés à une huile de base minérale, les copolymères conformes à l'invention ont la propriété d'augmenter sa viscosité à haute température à l'instar des copolymères d'éthylène et de propylène communément utilisés comme additifs dans des huiles de

moteur. Les copolymères selon l'invention peuvent s'avérer même plus efficaces comme épaississant à haute température, typiquement à 100°C, que les copolymères d'éthylène et de propylène contenant généralement au plus 50% en mole d'unités éthylène, typiquement utilisés comme additifs épaississants des huiles de base. En effet, pour une même quantité ajoutée à une huile de base minérale, la variation de viscosité est au moins aussi importante, voire plus importante avec un copolymère conforme à l'invention qu'avec un copolymère d'éthylène et de propylène. Cette augmentation d'efficacité est attribuée à la fois à la teneur molaire élevée en unité éthylène et à la présence d'unité 1,2-cyclohexane dans le copolymère conforme à l'invention.

- [0050] Le copolymère qui contient un taux de cristallinité compris entre 35 et 45% selon un mode de réalisation de l'invention ou un taux d'unité éthylène allant de 92% à 95% selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention a aussi les propriétés d'un améliorant d'indice de viscosité (en anglais « viscosity improver » ou « viscosity index improver »), puisqu'il augmente l'indice de viscosité des compositions lubrifiantes. Les améliorants de viscosité utilisés dans les huiles de moteur comme les poly(méth)acrylates et les polymères OCP ont la faculté d'augmenter la viscosité à haute température pour contrer la diminution de viscosité de l'huile de base minérale sans l'augmenter significativement à basse température. L'action sélective des améliorants de viscosité sur la variation de la viscosité des huiles de base minérale avec la température, améliore les performances d'une huile de moteur qui se doit de minimiser à froid les pertes énergétiques causées par des frottements dans le moteur et de maintenir à chaud un film continu de lubrifiant sur les éléments lubrifiés du moteur.
- [0051] En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 26 :
- [0052] Mode 1 : Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui contient des unités éthylène, des unités butadiène et des unités 1,2-cyclohexane et qui présente une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 10000 g/mol, la teneur molaire en unités éthylène dans le copolymère étant supérieure à 90% et inférieure ou égale à 97% , la teneur molaire en unité 1,2-cyclohexane dans le copolymère étant supérieure à 1%, les teneurs molaires étant calculées par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane.
- [0053] Mode 2 : Copolymère selon le mode 1 dans lequel la teneur molaire en unités éthylène est de 92% à 97%, préférentiellement de 92% à 96%.
- [0054] Mode 3 : Copolymère selon le mode 1 ou 2 dans lequel la teneur molaire en unités éthylène est de 92% à 95%.
- [0055] Mode 4 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans lequel la teneur molaire en unités 1,2-cyclohexane est supérieure ou égale à 2%.
- [0056] Mode 5 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 4 dans lequel la teneur

molaire en unités 1,2-cyclohexane est inférieure à 4%.

- [0057] Mode 6 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 5 dans lequel la teneur molaire en unités butadiène est supérieure à 1%.
- [0058] Mode 7 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans lequel la teneur molaire en unités butadiène est supérieure ou égale à 2%.
- [0059] Mode 8 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans lequel la teneur molaire en unités butadiène est inférieure à 5%.
- [0060] Mode 9 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 8 dans lequel plus de 30% en mole des unités butadiène sont des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$.
- [0061] Mode 10 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 10, lequel copolymère contient des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ et plus de 50% des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ sont de configuration trans.
- [0062] Mode 11 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 10, lequel copolymère contient des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ et plus de 80% des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ sont de configuration trans.
- [0063] Mode 12 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 11, lequel copolymère a une température de fusion supérieure ou égale à 97°C.
- [0064] Mode 13 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 12, lequel copolymère a une température de fusion supérieure à 97°C.
- [0065] Mode 14 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 13, lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 15000 g/mol.
- [0066] Mode 15 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 14, lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 20000 g/mol.
- [0067] Mode 16 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 15, lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 200 000 g/mol.
- [0068] Mode 17 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 16, lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure ou égale à 150 000 g/mol.
- [0069] Mode 18 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 17, lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure ou égale à 130 000 g/mol.
- [0070] Mode 19 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 18, lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure ou égale à 100 000 g/mol.
- [0071] Mode 20 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 19, lequel copolymère a une dispersité $\bar{D}$ supérieure à 1 et inférieure à 5.
- [0072] Mode 21 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 20, lequel copolymère a une dispersité $\bar{D}$ supérieure à 1 et inférieure à 4.
- [0073] Mode 22 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 21, lequel copolymère a une dispersité $\bar{D}$ supérieure à 1 et inférieure à 3.

- [0074] Mode 23 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 22, lequel copolymère est un copolymère statistique.
- [0075] Mode 24 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 23, lequel copolymère a un taux de cristallinité supérieure à 35%.
- [0076] Mode 25 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 24, lequel copolymère a un taux de cristallinité compris entre 35% et 50%.
- [0077] Mode 26 : Copolymère selon l'un quelconque des modes 1 à 25, lequel copolymère a un taux de cristallinité compris entre 35 et 45%.
- [0078] Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante des exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

- [0079] Détermination de la microstructure des polymères :

La spectroscopie RMN haute résolution des polymères a été effectuée sur un spectromètre Bruker 600 Avance III HD opérant à 600 MHz équipé d'une sonde CP2.1 BBO 600S3 pour le proton. Les acquisitions sont faites à 368 K.

L'orthodichlorobenzène (o-DCB) est utilisé comme solvant. Les échantillons ont été analysés à une concentration d'environ 1 % en masse pour les analyses en RMN du proton (RMN ^1H). Les déplacements chimiques sont déterminés relativement au signal proton de l'orthodichlorobenzène fixé à 7,2 ppm. Une analyse 2D a été réalisée en utilisant la séquence suivante : **HSQC** : Pulse program ; hsqcetgpsi2 « HSQC avec gradients » ; SW1 : 180 ppm (^{13}C) SW2 : 12 ppm (^1H) ; d1 : 10 s ; Impulsion 90° « hard » ^1H P1 = 13 μs et 16 W et ^{13}C P2 = 26 μs et 84 W ; Gradient : SMSQ10.100.

- [0080] La détermination de la microstructure des copolymères est définie dans la littérature, selon l'article de Llauro *et al.*, *Macromolecules***2001**, 34, 6304-6311

- [0081] Détermination de la macrostructure des polymères :

On utilise la chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography). On rappelle que la SEC permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et la dispersité ($D = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

- [0082] Préparation du polymère : Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé, dans du

1,2,4-trichlorobenzène contenant 300 ppm de BHT (« butylated hydroxytoluene » ou hydroxytoluène butylé), à une concentration d'environ 1 g/l. La solution est agitée pendant 2h à 160°C avant injection, l'appareil chromatographe utilisé est équipé d'un système de filtration en ligne.

- [0083] Analyse SEC : On utilise la chromatographie d'exclusion stérique à haute température ou SEC-HT. L'appareillage utilisé est un chromatographe «GPC-IR» équipé d'un détecteur à infrarouge « IR-6 » de « Polymer Char ». La détection est effectuée par le détecteur IR sur les bandes de vibrations des groupements CH₂ et CH₃. On utilise un jeu de 3 colonnes de référence commerciale « Mixed BN-LS » de « Polymer Char ». Le solvant d'élution est du 1,2,4-trichlorobenzène contenant 300 ppm de BHT, Le débit est de 1mL/min, la température du système est de 160°C et la durée d'analyse de 90 minutes (min).
- [0084] Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 200 µl. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « GPC-one » de « Polymer Char ».

- [0085] Les masses molaires moyennes sont déterminées à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

- [0086] Détermination du taux de cristallinité des polymères et de leur point de fusion :

Le taux de cristallinité et le point de fusion sont déterminés par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les analyses sont effectuées sur un appareil DSC « NETZSCH DSC 214 Polyma » calibré à l'indium. Cet appareil dispose d'une plage de température allant de -150 à 700 °C. Un ordinateur intégré à la DSC pilote l'appareil à l'aide du logiciel Proteus de chez Netzsch. L'échantillon (10 mg environ) est pesé et scellé dans un creuset en aluminium de 40 µL. Le creuset est percé avec une fine aiguille juste avant la mesure. Les échantillons sont analysés sous hélium à 40 mL/min suivant une méthode dynamique comportant 7 paliers de température :

Palier 1 : refroidissement de 25°C à -150°C à 50°C/min ; Palier 2 : isotherme à -150°C pendant 5 min ; Palier 3 : chauffage de -150°C à 200°C à 20°C/min ; Palier 4 : isotherme à 200°C pendant 5 min ; Palier 5 : refroidissement de 200°C à -150°C à 20°C/min ; Palier 6 : isotherme à -150°C pendant 5 minutes ; Palier 7 : chauffage de -150°C à 200°C à 20°C/min.

Les quatre premiers paliers permettent d'effacer le passé thermique de l'échantillon. Les mesures de la température de fusion (Tf) se font sur le 7^{ème} palier. Le 7^{ème} palier est également conservé pour obtenir des informations sur la cristallisation de l'échantillon et déterminer le taux de cristallinité.

Les valeurs de Tf sont déterminées en appliquant le retraitement de données du logiciel « Proteus » de chez « Netzsch ». Le taux de cristallinité est déterminé en utilisant la norme ISO 11357-3 : 2011 pour mesurer 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 293 J/g (source : B. Wunderlich, Thermal analysis, Academic Press, 1990, 281).

[0087] Détermination de la viscosité des compositions lubrifiantes :

Les résultats de viscosité sont présentés en base 100 par rapport à un témoin. Le témoin consiste en la même huile de base qui est utilisée dans les compositions lubrifiantes. Les viscosités cinématiques à 100°C et l'indice de viscosité sont déterminées selon la norme ASTM 445-21 et ASTM D2270.

[0088] Préparation des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène :

Les copolymères sont préparés selon un procédé semi-continu, c'est un dire un procédé dit « batch alimenté ». Dans un réacteur de 80 L contenant du méthylcyclohexane (60 L) et chauffé à 100°C, on introduit de l'éthylène et du 1,3-butadiène selon un ratio massique donné dans le tableau 1 jusqu'à atteindre 6 bars de pression dans le réacteur maintenu à 100°C. On injecte dans le réacteur une solution de butyloctylmagnésium (BOMAG) à 0.88 mol/L dans le méthylcyclohexane, puis le système catalytique (2.66 mmol équivalent de Nd, soit 1.7 g de système catalytique). La température de réaction est réglée à une température de 100°C, la pression dans le réacteur augmente à 8 bars et la réaction de polymérisation démarre. La réaction de polymérisation se déroule à une pression constante de 8 bars. Le réacteur est alimenté tout au long de la réaction de polymérisation en éthylène et en 1,3-butadiène selon le ratio massique donné en éthylène et en 1,3-butadiène. Les conditions pour chacune des synthèses des polymères figurent dans le tableau 1, notamment le ratio massique en éthylène et en 1,3-butadiène et la quantité de solution de BOMAG.

[0089] Le système catalytique est un système catalytique préformé. Il est préparé dans le méthylcyclohexane à partir d'un métallocène, le $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ à 0.0065 mol/L, d'un co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) dont le ratio molaire BOMAG/Nd est égal à 2.2, et d'un monomère de préformation, le 1,3-butadiène dont le ratio molaire 1,3-butadiène/Nd est égal à 90. Le milieu est chauffé à 80°C sur une durée de 5h. Il est préparé selon une méthode de préparation conforme au paragraphe II.1 de la demande de brevet WO 2017093654 A1.

[0090] Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté le métallocène de formule $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}_2]$ qui peut être préparé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2007054224. Le butyloctylmagnésium BOMAG (20% en masse dans l'heptane, $C = 0,88 \text{ mol L}^{-1}$) provient de Lanxess et est stocké dans une bonbonne métallique sous atmosphère inerte. L'éthylène, de qualité N35, provient de la société Air Liquide et est utilisé sans purification préalable. Le 1,3-butadiène est purifié sur gardes d'alumine. Le solvant méthylcyclohexane provenant de chez BioSolve est séché et purifié sur colonne d'alumine dans une fontaine à solvant

provenant de chez mBraun et utilisés en atmosphère inerte. Toutes les réactions sont effectuées en atmosphère inerte.

- [0091] La conversion de la réaction de polymérisation est mesurée par extrait sec, et lorsque la masse de 6 kg de polymère est atteinte, l'injection des monomères dans le réacteur est stoppée. 152 mL d'éthanol à 1 mol/L sont injectés pour stopper la réaction de polymérisation. 226 mL d'un antioxydant, Irganox 1520L à 218 g/L sont injectés dans le réacteur. Le contenu du réacteur est transféré dans un autre réacteur dit « réacteur de stripping » pour éliminer par entraînement à la vapeur le solvant tout en maintenant une température de 100°C. Le copolymère est récupéré, puis séché pendant 48 heures en étuve à 60°C sous vide et balayage d'azote.
- [0092] La masse pesée de copolymère 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).
- [0093] Les caractéristiques de macrostructure des polymères figurent dans le tableau 1, celles de microstructure ainsi que la température de fusion et le taux de cristallinité dans le tableau 2. Le taux des unités est exprimé en pourcentage molaire calculé par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane.
- [0094] [Tableaux1]

Exemple	Ratio massique butadiène/éthylène (g/g)	BOMA G (mL)	Activité kg/mol/h	Polymère	Mn (SEC) g/mol	$\bar{D}$
1	0.14	182	984	Poly 1	13500	2.2
2	0.14	67.5	981	Poly 2	20200	2.3
3	0.14	36.9	1211	Poly 3	72800	2.0
4	0.09	182	1457	Poly 4	12800	2.4
5	0.09	67.5	1503	Poly 5	18100	2.3

- [0095] Tableau 2 :

Polymère	Unité éthylène	Unité 1,2-cyclohexane	Unités 1,2-butadiène	Unités 1,4-butadiène	Tf (°C)	Cristallinité (%)
Poly 1	93.7	3.4	1.4	1.5	99	43
Poly 2	93.4	3.8	1.3	1.5	100	41
Poly 3	92.7	3.2	2.6	1.5	97	37
Poly 4	95.8	2.2	1.1	0.9	116	46

Poly 5	95.0	2.8	1.1	1.1	116	39
--------	------	-----	-----	-----	-----	----

[0096] Préparation des compositions lubrifiantes contenant une huile de base 100 ou 600 :

Douze compositions lubrifiantes sont préparées selon le mode opératoire suivant :

Dans une bouteille stérilisée de 250 mL contenant 200 g d'une huile de base sont introduits 1 g de polymère. La bouteille stérilisée est capsulée et mise sous agitation dans un bain thermostaté à 90°C pendant 12 heures. La viscosité du mélange résultant est mesurée à 100°C. Les polymères sont les polymères Poly 1, Poly 2, Poly 3, Poly 4 et Poly 5 ainsi qu'un polymère OCP commercialisé par la société Lubrizol sous la référence « 7077 », copolymère d'éthylène et de propylène à environ 50% molaire d'éthylène et un taux de cristallinité de 2.3%.

[0097] Chacune des compositions C1 à C5 et C7 à C11 contient une huile de base et un copolymère conforme à l'invention. L'huile de base des compositions C1 à C5 est une huile de base 600, celle des compositions C6 à C11 est une huile de base 100. Les compositions C0 et C6 contenant respectivement une huile de base 600 et 100 sont des compositions de référence, puisqu'elles contiennent en outre un copolymère non conforme à l'invention, le copolymère « 7077 » de la société Lubrizol, additif couramment utilisé dans les huiles de moteur comme agent épaississant à haute température (100°C). Les huiles de base « CORE™ 600 » et « CORE™ 100 » commercialisées par la société Exxon sont des huiles de base minérales de groupe I et sont couramment utilisées comme huile de base dans les huiles de moteur.

[0098] Les résultats de viscosités sont présentés dans les tableaux 3 et 4 en base 100 par rapport à un témoin. Le témoin des compositions lubrifiantes C0 à C5 est la composition lubrifiante T1 qui correspond à l'huile de base 600 seule. Le témoin des compositions lubrifiantes C6 à C11 est la composition lubrifiante T2 qui correspond à l'huile de base 100 seule.

[0099] [Tableaux3]

Composition lubrifiante	T1	C0	C1	C2	C3	C4	C5
Huile de base	600	600	600	600	600	600	600
Polymère	-	OCP	Poly 1	Poly 2	Poly 3	Poly 4	Poly 5
Viscosité à 100°C	100	103	108	108	111	103	106

[0100] [Tableaux4]

Composition lubrifiante	T2	C6	C7	C8	C9	C10	C11
Huile de base	100	100	100	100	100	100	100
Polymère	-	OCP	Poly 1	Poly 2	Poly 3	Poly 4	Poly 5
Viscosité à 100°C	100	105	110	115	132	107	113
Indice de viscosité	96	103	96	119	150	50	107

[0101] Il est observé que les compositions lubrifiantes contenant un copolymère conforme à l'invention (C1 à C5 et C7 à C11) ont une viscosité à 100°C qui est supérieure à celle de l'huile de base qu'elles contiennent (respectivement T1 et T2). Par ailleurs, il est noté que les viscosités des compositions C1 à C5 et C7 à C11 sont au moins égales ou supérieures à celles des compositions de référence respectives C0 et C6. Ce résultat est obtenu alors même que les copolymères selon l'invention ont une masse molaire moyenne en nombre très inférieure à celle du copolymère OCP. De manière surprenante, comme agent épaississant à haute température des huiles de base minérales, les copolymères selon l'invention s'avèrent aussi efficaces, voire plus efficaces qu'un copolymère OCP.

[0102] Il est également observé que l'utilisation des copolymères Poly 1, Poly 2, Poly 3 et Poly 5 dans une huile de moteur contenant une huile de base 100 a l'avantage non seulement d'augmenter la viscosité à haute température, mais aussi d'avoir une action sélective sur l'augmentation de la viscosité avec la température. En effet, l'indice de viscosité des compositions lubrifiantes C7, C8, C9 et C11 est au moins aussi élevé que la composition témoin T2 ou plus élevé que la composition de référence C6. De façon surprenante, les copolymères selon l'invention ayant un taux d'éthylène allant de 92 à 95% ont aussi la propriété d'améliorant de viscosité sélectif à haute température.

Revendications

- [Revendication 1] Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui contient des unités éthylène, des unités butadiène et des unités 1,2-cyclohexane et qui présente une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 10000 g/mol, la teneur molaire en unités éthylène dans le copolymère étant supérieure à 90% et inférieure ou égale à 97% , la teneur molaire en unité 1,2-cyclohexane dans le copolymère étant supérieure à 1%, les teneurs molaires étant calculées par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane.
- [Revendication 2] Copolymère selon la revendication 1 dans lequel la teneur molaire en unités éthylène est de 92% à 97%, préférentiellement de 92% à 96%.
- [Revendication 3] Copolymère selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la teneur molaire en unités éthylène est de 92% à 95%.
- [Revendication 4] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la teneur molaire en unités 1,2-cyclohexane est supérieure ou égale à 2%.
- [Revendication 5] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur molaire en unités 1,2-cyclohexane est inférieure à 4%.
- [Revendication 6] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la teneur molaire en unités butadiène est supérieure à 1%, préférentiellement supérieure ou égale à 2%.
- [Revendication 7] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la teneur molaire en unités butadiène est inférieure à 5%.
- [Revendication 8] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel plus de 30% en mole des unités butadiène sont des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$.
- [Revendication 9] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 lequel copolymère a une température de fusion supérieure ou égale à 97°C, de préférence supérieure à 97°C.
- [Revendication 10] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 15000 g/mol.
- [Revendication 11] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 20000 g/mol.
- [Revendication 12] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 200 000

- g/mol, préférentiellement inférieure ou égale à 150 000 g/mol.
- [Revendication 13] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 lequel copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure ou égale à 130 000 g/mol, préférentiellement inférieure ou égale à 100 000 g/mol.
- [Revendication 14] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, lequel copolymère est un copolymère statistique.
- [Revendication 15] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, lequel copolymère a un taux de cristallinité supérieure à 35%, préférentiellement compris entre 35% et 50%, plus préférentiellement compris entre 35 et 45%.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2114101 FA 901589**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-08-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2020094993	A1	14-05-2020	CN	112969753 A		15-06-2021
			EP	3877461 A1		15-09-2021
			FR	3088328 A3		15-05-2020
			JP	2022506644 A		17-01-2022
			US	2021403627 A1		30-12-2021
			WO	2020094993 A1		14-05-2020

FR 3104595	A1	18-06-2021	FR	3104595 A1		18-06-2021
			WO	2021123567 A1		24-06-2021
