(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
25 avril 2019 (25.04.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/077236 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 295/00 (2006.01) *C08F 297/06* (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052526

(22) Date de dépôt international :
11 octobre 2018 (11.10.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17/59844 19 octobre 2017 (19.10.2017) FR

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

(72) Inventeurs : **JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE, François** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **LAFAQUIERE, Vincent** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **GANDON-PAIN, Sylvie** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23 place des Carmes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

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

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

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

WO 2019/077236 A1

(54) **Title:** BLOCK POLYMERS

(54) **Titre :** POLYMERES BLOCS

(57) **Abstract:** The present invention relates to a block polymer comprising a first block and a second block, the first block having cis-1,4-isoprene units, the molar content of which is greater than the molar content of the trans-1,4-isoprene units of the first block, the second block having monomer units of a 1,3-diene and monomer units of an olefin selected from the group consisting of ethylene, α-mono-olefins and the mixtures thereof, the block polymer comprising 3,4-isoprene units which represent at least 8 mol.% of the isoprene units of the block polymer.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un polymère bloc comprenant un premier bloc et un deuxième bloc, le premier bloc comprenant des unités 1,4 cis isoprène dont la teneur molaire est supérieure à la teneur molaire des unités 1,4 trans isoprène du premier bloc, le deuxième bloc comprenant des unités monomères d'un 1,3-diène et des unités monomères d'une oléfine choisie dans le groupe constitué par l'éthylène, les α- monoléfines et leurs mélanges, le polymère bloc comprenant des unités 3,4 isoprène qui représentent au moins 8% en moles des unités isoprène du polymère bloc

Polymères blocs

La présente invention concerne le domaine des polymères blocs ayant à la fois des unités diéniques dont isoprénique et des unités monooléfine.

Il est toujours d'intérêt de développer de nouveaux polymères blocs qui présentent une microstructure originale en vue de toujours proposer des matériaux différents. Or, il n'est pas connu de polymères blocs dans lesquels un des blocs contient des unités isoprène dont les unités 1,4 sont majoritairement 1,4-cis et un autre bloc contient des unités diéniques et des unités monooléfine, avec une teneur molaire d'unité 3,4 isoprène dans le polymère bloc d'au moins 8%.

En utilisant un procédé particulier, la Demanderesse a découvert la synthèse d'un nouveau polymère bloc. Ce polymère a une composition particulière, puisqu'un des blocs a une microstructure accessible par polymérisation anionique et un des autres blocs a une microstructure accessible par polymérisation réalisée en présence d'un métallocène.

Ainsi, l'invention concerne un polymère bloc comprenant un premier bloc et un deuxième bloc, le premier bloc comprenant des unités 1,4 cis isoprène dont la teneur molaire est supérieure à la teneur molaire des unités 1,4 trans isoprène du premier bloc, le deuxième bloc comprenant des unités monomères d'un 1,3-diène et des unités monomères d'une deuxième oléfine choisie dans le groupe constitué par l'éthylène, les α-monoléfines et leurs mélanges, le polymère bloc comprenant des unités 3,4 isoprène qui représentent au moins 8% en moles des unités isoprène du polymère bloc.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

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

Le polymère bloc conforme à l'invention qui comprend deux blocs est avantageusement un polymère dibloc.

Le premier bloc a pour caractéristique essentielle de contenir des unités diéniques de structure 1,4 cis isoprène. La teneur molaire d'unité 1,4 cis isoprène dans le premier bloc est supérieure à la teneur molaire d'unité 1,4 trans isoprène contenu dans le polymère bloc. De préférence, le premier bloc est une chaîne homopolymère d'isoprène. Le premier bloc est préférentiellement une chaîne atactique, plus préférentiellement une chaîne polyisoprène atactique.

Le premier bloc contient préférentiellement plus de 100 unités monomères.

Le polymère bloc a également pour autre caractéristique essentielle d'être formé d'un deuxième bloc qui comprend des unités monomères d'un 1,3-diène et des unités monomères d'une oléfine. Le 1,3-diène est préférentiellement le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange, plus préférentiellement le 1,3-butadiène. L'oléfine est choisie dans le groupe constitué par l'éthylène, les α-monoléfines et leurs mélanges. L'α-monoléfine peut être aliphatique ou aromatique. L'α-monoléfine aliphatique est un alcène ayant de préférence 3 à 18 atomes de carbone tel que le propène, le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène, le 1-hexadécène ou leurs mélanges. L'α-monoléfine aromatique est une α-monoléfine de formule CH_2=CH-Ar', Ar' représentant un groupe aromatique, substitué ou non, de préférence phényle ou aryle. Elle est préférentiellement le styrène ou un styrène substitué par un ou plusieurs groupes alkyles, plus préférentiellement le styrène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le deuxième bloc comprend plus de 0 à 50% en moles des unités monomères du 1,3-diène et de 50 à moins de 100% en moles des unités monomères de l'oléfine.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le deuxième bloc est une chaîne copolymère de 1,3-butadiène et d'éthylène ou une chaîne terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et d'une α-monoléfine, l'α-monoléfine étant préférentiellement le styrène. De préférence, le polymère est un dibloc, le premier bloc étant une chaîne homopolymère d'isoprène, le deuxième bloc étant une chaîne copolymère de 1,3-butadiène et d'éthylène ou une chaîne terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et d'une α-monoléfine, l'α-monoléfine étant préférentiellement le styrène.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polymère bloc contient des unités cycliques à 6 membres qui sont hydrocarbonées et saturées, de préférence des unités 1,2-cyclohexanediyle. Les unités cycliques résultent d'une insertion particulière des monomères éthylène et 1,3-butadiène dans la chaîne polymère, en plus des unités conventionnelles d'éthylène et de 1,3-butadiène, respectivement –(CH_2-CH_2)-, (CH_2-CH=CH-

CH_2)- et (CH_2-CH(C=CH_2))-. Le mécanisme d'obtention d'une telle microstructure est par exemple décrit dans le document Macromolecules 2009, 42, 3774-3779.

Dans le polymère bloc conforme à l'invention, le premier bloc et le deuxième bloc sont liés de préférence directement l'un à l'autre. Autrement dit, le premier bloc est lié préférentiellement de façon covalente au deuxième bloc par un rattachement direct d'un atome de carbone d'une unité monomère du premier bloc à un atome de carbone d'une unité monomère du deuxième bloc.

Les polymères blocs conformes à l'invention peuvent être préparés par un procédé qui confère la microstructure originale du polymère bloc, notamment la composition de chacun des blocs, la spécificité de rattachement direct des deux blocs et la présence de structures cycliques hydrocarbonées et saturées à 6 membres dans le polymère bloc.

Le procédé de préparation du polymère bloc comprend une étape a) et une étape b), l'étape a) étant la réaction d'un métallocène de terre rare et d'un polymère anionique vivant d'un premier monomère, l'étape b) étant la polymérisation d'un deuxième monomère en présence du produit de réaction de l'étape a). Le premier monomère est un mélange monomère contenant l'isoprène. De préférence, le premier monomère est l'isoprène. Le deuxième monomère est un mélange d'un 1,3-diène et d'une oléfine tels que définis précédemment. Le procédé consiste donc à former le deuxième bloc du polymère bloc par polymérisation subséquente après avoir préparé au préalable un polymère anionique vivant. Au terme du procédé, le polymère anionique vivant fait partie intégrante du polymère bloc sous la forme du premier bloc du polymère bloc. Pour la mise en œuvre du procédé, le polymère anionique vivant est utile aux besoins de l'invention en tant qu'agent d'alkylation du métallocène pour activer le métallocène vis-à-vis de la polymérisation du deuxième monomère. L'étape a) est une réaction d'alkylation du métallocène par le polymère anionique vivant. De préférence, le rapport entre le nombre de moles de polymère vivant et le nombre de mole d'atomes de terre rare dans le métallocène varie dans un domaine allant de 0.8 à 1.2.

L'agent d'alkylation étant le polymère anionique vivant, l'ajout d'un agent d'alkylation d'une autre nature tel qu'un composé ayant une liaison carbone-métal, notamment C-Al ou C-Mg, est inutile dans le procédé. En effet, l'ajout d'un tel composé comme par exemple un trialkylaluminium ou un dialkylmagnésium aurait pour conséquence de diminuer le rendement en polymère bloc et de favoriser la présence d'homopolymère. Le milieu de polymérisation du deuxième monomère est dépourvu préférentiellement de composé ayant une liaison C-Al ou C-Mg.

Le polymère anionique vivant est donc obtenu de façon conventionnelle par polymérisation anionique du premier monomère dans un solvant, dit solvant de polymérisation. Le solvant

de polymérisation peut être tout solvant hydrocarboné connu pour être utilisé dans la polymérisation de monomères 1,3-diènes et α-monoléfines aromatiques. De préférence, le solvant de polymérisation est le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou le toluène.

Le solvant de polymérisation du premier monomère peut comprendre un additif pour contrôler la microstructure de la chaîne polymère et la vitesse de la réaction de polymérisation. Cet additif peut être un agent polaire tel qu'un éther ou une amine tertiaire, de préférence une amine tertiaire, de manière plus préférentielle une amine tertiaire dite chélalante comme la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine. L'additif est le plus souvent utilisé en faible quantité, notamment pour limiter les réactions de désactivation des sites propageants de la polymérisation anionique. La quantité d'additif dans le solvant de polymérisation, traditionnellement indexée sur le nombre de liaison carbone-métal dans le milieu de polymérisation, est réglée selon la microstructure souhaitée de la chaîne polymère et dépend donc du pouvoir complexant de l'additif. L'additif, notamment la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine, est préférentiellement utilisé à un taux d'au plus 1 équivalent de liaison carbone-métal, plus préférentiellement à un taux de 0.01 à 0.5 équivalent de liaison carbone-métal.

Le ratio entre la quantité de solvant et la quantité de premier monomère utile à la formation du polymère vivant est choisi par l'homme du métier selon la viscosité souhaitée de la solution polymère vivant. Cette viscosité dépend non seulement de la concentration de la solution polymère, mais aussi de nombreux autres facteurs comme la longueur des chaînes polymères, la nature du contre-ion du polymère vivant, les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères vivantes, le pouvoir complexant du solvant, la température de la solution polymère. Par conséquent, l'homme du métier ajuste la quantité de solvant au cas par cas.

Dans la réaction d'amorçage de la réaction de polymérisation est utilisé un composé connu comme amorceur de la polymérisation anionique des monomères utiles aux besoins de l'invention. De préférence, l'amorceur est un composé qui présente une liaison carbone-métal. L'amorceur est utilisé à un taux choisi en fonction de la longueur de chaîne souhaitée du polymère vivant et peut donc varier dans une large mesure.

De préférence, le polymère vivant est préparé par polymérisation du premier monomère amorcée par un amorceur qui est un composé lithié. A titre d'amorceur lithié, on peut citer les organolithiens, comme les n-butyllithium, le sec-butyllithium et le tert-butyllithium communément utilisés dans la polymérisation anionique des monomères utiles aux besoins de l'invention.

La température de polymérisation pour former le polymère vivant peut varier dans une large mesure. Elle est choisie en fonction notamment de la stabilité de la liaison carbone-métal

dans le solvant de polymérisation, des coefficients de vitesse relatifs de la réaction d'amorçage et de la réaction de propagation, de la microstructure visée du polymère vivant. Traditionnellement, elle varie dans un domaine allant de -20 à 100°C, préférentiellement de 20 à 70°C.

Le métallocène utile aux besoins de l'invention dans l'étape a) est un métallocène de terre rare. On rappelle que les terres rares sont des métaux et désignent les éléments scandium, yttrium et les lanthanides dont le numéro atomique varie de 57 à 71. La terre rare est préférentiellement un lanthanide, plus préférentiellement le néodyme (Nd).

De préférence, le métallocène de terre rare comporte le motif de formule (Ia) ou (Ib)

$P(Cp^1)(Cp^2)Met$ (Ia)

$(Cp^1)(Cp^2)Met$ (Ib)

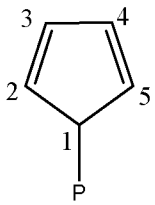
Met désignant un atome de métal de terre rare,

Cp^1 et Cp^2, 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^1 et Cp^2, et comprenant au moins un atome de silicium ou de carbone.

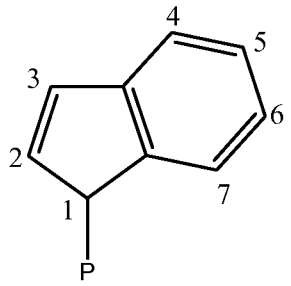
A titre de groupes cyclopentadiényles, fluorényles et indényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone. Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes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

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



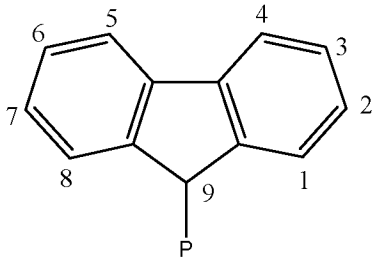
A titre de groupe cyclopentadiényle substitué en position 2 & 5, on peut citer plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiényle.

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



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

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



De préférence, Cp^1 et Cp^2, identiques ou différents, représentent chacun un groupe cyclopentadiényle non substitué, un groupe cyclopentadiényle substitué, un groupe fluorényle non substitué ou un groupe fluorényle substitué. Avantageusement, Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle substitué ou non susbstitué et Cp^2 représente un groupe fluorényle substitué ou non substitué, de préférence Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle non substitué et Cp^2 représente un groupe fluorényle non substitué.

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

Le métallocène peut être de formule (II-a) ou (II-b), de préférence de formule (IIa),

$\{P(Cp^1)(Cp^2)Met\text{-}G\}_b$ (II-a)

$(Cp^1)(Cp^2)MetG$ (II-b)

dans lesquelles

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

Lorsque G désigne un atome d'halogène, G est préférentiellement un atome de chlore.

Avantageusement, dans la formule (II-a) ou (II-b), Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle substitué ou non susbstitué et Cp^2 représente un groupe fluorényle substitué ou non substitué, de préférence Cp^1 représente un groupe cyclopentadiényle non substitué et Cp^2 représente un groupe fluorényle non substitué.

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

Le métallocène est de préférence un métallocène borohydrure de lanthanide ou un métallocène halogénure de lanthanide, notamment un métallocène chlorure de lanthanide. Comme métallocène utile à l'invention, on peut citer les métallocènes de formule (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) ou (X).

$[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)NdCl]$ (III)

$[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)Nd(BH_4)_2Li(THF)]$ (IV)

$[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)Nd(BH_4)(THF)]$ (V)

$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2NdCl]$ (VI)

$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]$ (VII)

$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)(THF)]$ (VIII)

$[\{Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)_2Li(THF)\}_2]$ (IX)

$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)]$ (X)

Le métallocène peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée on 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 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 tétrahydrofuranne 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.

Typiquement, le procédé est mis en œuvre par l'ajout du métallocène au milieu de polymérisation du premier monomère contenant le polymère anionique vivant. Comme les liaisons carbone-métal présentent dans le milieu de polymérisation du premier monomère sont plutôt sujet à la désactivation en l'absence de monomère à polymériser, l'ajout du métallocène est de préférence effectué au plus tôt après la synthèse du polymère anionique vivant. Comme cela est connu de l'homme du métier, les réactions ainsi que la manipulation des monomères, du métallocène, du polymère anionique vivant, du solvant de polymérisation se font dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte.

La mise en contact du métallocène avec le polymère anionique vivant se fait préférentiellement à une température proche de la température ambiante (23°C), par exemple à température ambiante. Cette mise en contact cause l'activation du métallocène par le polymère anionique vivant. En d'autre terme, le métallocène est rendu actif vis-à-vis de la polymérisation par sa mise en contact avec le polymère anionique vivant. L'introduction du deuxième monomère dans la solution contenant le métallocène activé déclenche la polymérisation subséquente du deuxième monomère. La polymérisation est conduite conformément aux documents EP 1 092 731, WO 2004035639 et WO 2007054224.

Une fois le taux de conversion souhaité atteint de la réaction de polymérisation du deuxième monomère, la réaction de polymérisation est stoppée par un agent de terminaison, comme par exemple un composé ayant un proton acide, tel qu'un alcool. Le polymère bloc peut être récupéré, notamment en le séparant du milieu réactionnel, par exemple en le coagulant dans un solvant provoquant sa coagulation ou en éliminant le solvant de polymérisation et tout monomère résiduel sous pression réduite ou sous l'effet d'un entraînement à la vapeur (opération de stripping).

Le procédé permet de synthétiser les polymères blocs conformes à l'invention avec un haut rendement, typiquement d'au moins 90%, et évite ainsi les étapes de séparation et de purification du polymère bloc. Les hauts rendements en polymères blocs concernent aussi la

synthèse de polymères blocs dont chacun des blocs a une masse molaire moyenne en nombre supérieures à 5000 g/mol.

Le procédé conduit donc à des polymères blocs originaux. Comme le premier bloc et le deuxième bloc sont synthétisés par des systèmes de polymérisation différents, le procédé permet de combiner des microstructures accessibles par polymérisation anionique et des microstructures accessibles par polymérisation catalysée en présence d'un métallocène. En particulier, une large gamme de température de transition vitreuse peut être atteinte pour le premier bloc tandis qu'une palette de cristallinité du deuxième bloc est aussi possible. Par ailleurs, la proportion relative des blocs dans le polymère bloc peut varier dans une large mesure. Le premier bloc peut par exemple représenter de 0.1 à 99.9% en masse du polymère bloc.

Si le polymère bloc est avantageusement un polymère dibloc, le polymère bloc conforme à l'invention n'est pas limité à un polymère dibloc et peut comprendre d'autres blocs. En effet, dans le procédé de préparation décrit, l'agent d'alkylation peut résulter lui-même de la polymérisation subséquente de charges monomères différentes et dans ce cas il comporte lui-même plusieurs blocs. Par ailleurs, le procédé permet également l'ajout de charges monomères différentes dans l'étape b) qui peut induire alors la formation de bloc de composition différente du deuxième bloc à la suite du deuxième bloc.

L'invention et ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif.

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

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

2) Détermination de la température de fusion des polymères :

La température de fusion est mesurée au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon le mode opératoire suivant : sous atmosphère d'hélium, première montée en température de l'ambiante à 100°C, trempe jusqu'à -150°C, deuxième montée en température de -150C à 200°C selon une rampe de 20°C/min.

Echantillon porté de 25 à -150°C

- Isotherme à -150°C pendant 5 minutes
- chauffage de -150 à +200°C ; à 20°C/min
- Isotherme à +200°C pendant 5 minutes
- Refroidissement de +200 à -150°C ; à 20°C/min

- Isotherme à -150°C pendant 5 minutes
- Chauffage de -150 à +200°C, à 20°C/min

3) Analyse des polymères par résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Les spectres sont acquis sur un spectromètre BRUKER AV600. Les échantillons sont solubilisés dans le 1,2-dichlorobenzène d4. La calibration est réalisée sur l'impureté protonnée du 1,2-dichlorobenzène à 7.20 ppm en RMN 1H.

3-1) Détermination de la microstructure des polymères :

La détermination de la microstructure du polymère est réalisée par une analyse RMN.
L'expérience RMN 1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 à 256 accumulations sont réalisées. Les expériences bidimensionnelles 1H/13C sont utilisées dans le but de déterminer la structure des unités des polymères.

Les spectres RMN 1H et le spectre de corrélation RMN 2D $^{1}H/^{13}C$ ^{1}J HSQC édité permettent de déterminer la microstructure du polymère bloc et la proportion de chaque bloc dans l'échantillon.

3-2) Détermination du pourcentage de polymère bloc par DOSY :

L'expérience DOSY, méthode RMN, permet d'analyser des mélanges complexes et la détection de traces. Le but de cette expérience est de démontrer que le polymère bloc représente l'essentiel de l'échantillon et que la présence d'homopolymère est très faible.

L'analyse par RMN DOSY permet de séparer les espèces présentes, notamment des matrices polymères, par analyse de leur coefficient de diffusion en solution. Le principe de la technique est le suivant :
L'expérience DOSY consiste à enregistrer des spectres protons en faisant varier la force G des gradients appliquée et ainsi, la force de diffusion. Une augmentation linéaire de l'intensité des gradients va entrainer une décroissance exponentielle de l'intensité du signal RMN. L'expérience DOSY va donner une carte bidimensionnelle. La 2ème dimension F2 de la DOSY correspond, après traitement par la transformée de Fourier, à la dimension 1H. La 1ère dimension F1 correspond à la décroissance du signal RMN en fonction de la force gradient appliquée. Apres traitement de la dimension F2, on extrait le coefficient de diffusion à partir de l'équation (1), et on obtient une carte DOSY.

$$I=I0.\exp(-D\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta-\delta/3)) \quad (1)$$

Si les deux matrices ont un coefficient de diffusion identique, cela signifie que les deux matrices ont le même rayon hydrodynamique, et sont donc greffées. En revanche, si les deux matrices présentes deux coefficients de diffusion différents, cela signifie qu'elles sont libres l'une de l'autre.

L'équation qui décrit le coefficient de diffusion est la suivante : $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_S}$

4) Préparation des polymères :

Le toluène et le 1,3-butadiène ont été épurés sur garde d'alumine. Le butyllithium provient de chez Aldrich (1,4 $mol.L^{-1}$)dans l'hexane et a été utilisé sans purification supplémentaire. Les métallocènes $[Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]_2$ et $[Me_2SiCpFLuNd(BH_4)_2Li(THF)]_2$ ont été préparés selon le protocole décrit dans la demande de brevet FR2893028 et FR 2893029. La N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) provient de chez Aldrich et est épurée sur garde d'alumine et conservée sous atmosphère inerte.

Le polymère bloc est préparé selon le mode opératoire décrit ci-après.
A une solution d'isoprène (1.5 mL) dans le toluène (100 mL) préparé dans une bouteille Steinie inertée à l'azote est additionnée une solution de butyllithium à 0,19 mol/L dans le toluène (0,5 ml). Le milieu réactionnel est ensuite agité à 60°C pendant 1h30 sauf indication contraire. Après ce temps écoulé, temps pendant lequel a lieu la polymérisation de l'isoprène, la solution de polymère anionique vivant obtenue est ensuite transvasée à l'aide d'une canule dans une bouteille Steinie inertée à l'argon et contenant le métallocène $[Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]_2$. Le mélange réactionnel est agité pendant 5 minutes à température ambiante jusqu'à ce que l'ensemble du métallocène soit alkylé et passe en solution. Un mélange (E/B) de 80% en mole d'éthylène et 20% en mole de 1,3-butadiène.est ensuite introduit selon une quantité de 1 g dans le milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est agité pendant 2h à 60°C. Au terme de la réaction, le milieu réactionnel est dépressurisé et 1mL d'éthanol est ajouté pour stopper la réaction de polymérisation. 0,2 ml d'une solution de Santoflex 13 dans le toluène (100g/L) sont ajoutés et la solution de polymère est placée sous vide partiel et balayage d'azote pendant 24h à 60°C.

Le polymère bloc a les caractéristiques suivantes :
Tg du premier bloc : -62°C ; Tg du second bloc : -44°C ; Tf du 2ème bloc : phénomène endothermique étalé de -35°C à -20°C -; pourcentage massique du 1er bloc : 49%.

REVENDICATIONS

1. Polymère bloc comprenant un premier bloc et un deuxième bloc, le premier bloc comprenant des unités 1,4 cis isoprène dont la teneur molaire est supérieure à la teneur molaire des unités 1,4 trans isoprène du premier bloc, le deuxième bloc comprenant des unités monomères d'un 1,3-diène et des unités monomères d'une oléfine choisie dans le groupe constitué par l'éthylène, les α-monoléfines et leurs mélanges, le polymère bloc comprenant des unités 3,4 isoprène qui représentent au moins 8% en moles des unités isoprène du polymère bloc.

2. Polymère bloc selon la revendication 1, lequel polymère bloc est un dibloc.

3. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le premier bloc est une chaîne atactique.

4. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le premier bloc est une chaîne homopolymère d'isoprène.

5. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le premier bloc contient plus de 100 unités monomères.

6. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le deuxième bloc comprend plus de 0 à 50% en moles des unités monomères du 1,3-diène et de 50 à moins de100% en moles des unités monomères de l'oléfine.

7. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.

8. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le deuxième bloc est une chaîne copolymère de 1,3-butadiène et d'éthylène ou une chaîne terpolymère de 1,3-butadiène, d'éthylène et de styrène.

9. Polymère bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le premier bloc est lié de façon covalente au deuxième bloc par un rattachement direct d'un atome de carbone d'une unité monomère du premier bloc à un atome de carbone d'une unité monomère du deuxième bloc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F295/00 C08F210/02 C08F297/06
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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/037946 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ROBERT PIERRE [FR]; F) 8 May 2003 (2003-05-08) examples 1, 4, 5	1-7,9
X	WO 2004/099278 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]) 18 November 2004 (2004-11-18) examples 1-3	1-7,9
X	EP 0 438 967 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 31 July 1991 (1991-07-31) example 1	1-5,7,9

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
8 January 2019	16/01/2019

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ENDO K ET AL: "Synthesis of block copolymer of ethylene with styrene and isoprene by means of active site transformation from anionic to coordination route", EUROPEAN POLYMER JOUR, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 36, no. 6, 1 June 2000 (2000-06-01), pages 1175-1181, XP004202303, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00170-6 the whole document -----	1-9

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/052526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03037946 A2	08-05-2003	CN 1578796 A	09-02-2005
		EP 1448647 A2	25-08-2004
		JP 5160016 B2	13-03-2013
		JP 2005507441 A	17-03-2005
		RU 2289596 C2	20-12-2006
		US 2004260002 A1	23-12-2004
		WO 03037946 A2	08-05-2003
WO 2004099278 A1	18-11-2004	AT 550364 T	15-04-2012
		AU 2004236354 A1	18-11-2004
		BR PI0410103 A	09-05-2006
		CN 1784439 A	07-06-2006
		EP 1622954 A1	08-02-2006
		FR 2854636 A1	12-11-2004
		JP 4800198 B2	26-10-2011
		JP 2006525393 A	09-11-2006
		RU 2358989 C2	20-06-2009
		US 2006148994 A1	06-07-2006
		WO 2004099278 A1	18-11-2004
EP 0438967 A1	31-07-1991	CA 2022412 A1	17-07-1991
		DE 69026810 D1	05-06-1996
		DE 69026810 T2	28-11-1996
		EP 0438967 A1	31-07-1991
		JP H04249511 A	04-09-1992
		US 5070148 A	03-12-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052526

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F295/00 C08F210/02 C08F297/06
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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 03/037946 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ROBERT PIERRE [FR]; F) 8 mai 2003 (2003-05-08) exemples 1, 4, 5	1-7,9
X	WO 2004/099278 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]) 18 novembre 2004 (2004-11-18) exemples 1-3	1-7,9
X	EP 0 438 967 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 31 juillet 1991 (1991-07-31) exemple 1	1-5,7,9

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 janvier 2019	16/01/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Degrendel, Magali

1

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	ENDO K ET AL: "Synthesis of block copolymer of ethylene with styrene and isoprene by means of active site transformation from anionic to coordination route", EUROPEAN POLYMER JOUR, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 36, no. 6, 1 juin 2000 (2000-06-01), pages 1175-1181, XP004202303, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00170-6 le document en entier -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052526

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03037946 A2	08-05-2003	CN 1578796 A	09-02-2005
		EP 1448647 A2	25-08-2004
		JP 5160016 B2	13-03-2013
		JP 2005507441 A	17-03-2005
		RU 2289596 C2	20-12-2006
		US 2004260002 A1	23-12-2004
		WO 03037946 A2	08-05-2003
WO 2004099278 A1	18-11-2004	AT 550364 T	15-04-2012
		AU 2004236354 A1	18-11-2004
		BR PI0410103 A	09-05-2006
		CN 1784439 A	07-06-2006
		EP 1622954 A1	08-02-2006
		FR 2854636 A1	12-11-2004
		JP 4800198 B2	26-10-2011
		JP 2006525393 A	09-11-2006
		RU 2358989 C2	20-06-2009
		US 2006148994 A1	06-07-2006
		WO 2004099278 A1	18-11-2004
EP 0438967 A1	31-07-1991	CA 2022412 A1	17-07-1991
		DE 69026810 D1	05-06-1996
		DE 69026810 T2	28-11-1996
		EP 0438967 A1	31-07-1991
		JP H04249511 A	04-09-1992
		US 5070148 A	03-12-1991