

(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 juin 2020 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/128196 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 236/10 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08F 4/52 (2006.01)

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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/052887

(22) Date de dépôt international :

02 décembre 2019 (02.12.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1873543 20 décembre 2018 (20.12.2018) FR

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

(72) Inventeurs : **MORESO, Emma** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, CBS/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **LAFAQUIERE, Vincent** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, CBS/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **THUILLIEZ, Julien** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, CBS/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) Mandataire : **LE CAM, Véronique** ; 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,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :

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

Publiée:

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

(54) Title: TERPOLYMERS OF ETHYLENE, 1,3-BUTADIENE AND AN AROMATIC α -MONOOLEFIN

(54) Titre : TERPOLYMÈRES D'ÉTHYLÈNE, DE 1,3-BUTADIÈNE ET D'UNE α -MONOOLÉFINE AROMATIQUE

(57) Abstract: The present invention concerns a terpolymer of ethylene, 1,3-butadiene and an aromatic α -monoolefin, characterized in that it contains - more than 60%, preferably at least 70%, and preferably at most 90% on a molar basis of ethylene units, - at most 10% on a molar basis of aromatic α -monoolefin units, and - 1,2-cyclohexanediyl units. A diene terpolymer of this kind rich in ethylene units has the advantage of having reduced, or even zero, crystallinity.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un terpolymère d'éthylène, de 1,3-butadiène et d'une α -monooléfine aromatique caractérisé en ce qu'il contient - plus de 60%, de préférence au moins 70%, et de préférence au plus 90% en mole d'unités éthylène, - au plus 10% en mole d'unités α -monooléfine aromatique et - des unités 1,2-cyclohexanediyle. Un tel terpolymère diénique riche en unité éthylène a l'avantage de présenter une cristallinité réduite, voire nulle.



WO 2020/128196 A1

Titre: Terpolymères d'éthylène, de 1,3-butadiène et d'une α -monooléfine aromatique.

Domaine technique

Le domaine de la présente invention est celui des polymères qui sont des terpolymères d'éthylène, de 1,3-butadiène et d'une α -monooléfine aromatique.

5 Technique antérieure

Les polymères traditionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatique sont des élastomères, homopolymères ou copolymères de 1,3-butadiène ou d'isoprène, tels que les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes synthétiques (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de 1,3-butadiène et de styrène (SBR). Le point commun à ces polymères est la forte proportion
10 molaire d'unités 1,3-diène dans le polymère, généralement très supérieure à 50%, ce qui peut les rendre sensibles à l'oxydation, notamment sous l'action de l'ozone. Ils sont ci-après dénommés polymères riches en unités 1,3-diène.

Il est connu d'utiliser dans des compositions de caoutchouc pour pneumatique des copolymères présentant une sensibilité moindre à l'oxydation. On peut citer par exemple les caoutchoucs butyls, les terpolymères EPDM, les copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène qui contiennent tous plus de
15 50% en mole d'une α -monooléfine ou d'éthylène. Les copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène, lorsqu'ils sont utilisés dans une composition de caoutchouc pour pneumatique à la place des polymères riches en unités 1,3-diène, sont aussi connus pour modifier le compromis de performance entre la résistance à l'usure et la résistance au roulement du pneumatique. La synthèse de ces
20 copolymères et leur utilisation dans une composition de caoutchouc pour pneumatique sont par exemple décrits dans les documents EP 1 092 731, WO 200754224, WO 2007054223 et WO 2014114607.

On peut avoir intérêt à disposer de copolymères d'éthylène et de 1,3-diène encore plus riches en éthylène par exemple pour augmenter davantage la résistance du copolymère à l'oxydation ou pour
25 diminuer le coût de fabrication du copolymère. Or il se trouve que les copolymères d'éthylène et de 1,3-diène peuvent être cristallins lorsque la proportion d'éthylène dans le copolymère devient très importante, par exemple supérieure à 70% en mole. La fusion des parties cristallines du copolymère entraînant une baisse de sa rigidité, une composition de caoutchouc contenant un tel copolymère et utilisée dans un pneumatique voit aussi sa rigidité diminuer lorsqu'elle est portée à des températures
30 égalant ou dépassant la température de fusion des parties cristallines, ce qui peut être le cas pendant les phases répétées de freinage et d'accélération du pneumatique. Cette dépendance de la rigidité en fonction de la température peut donc entraîner des fluctuations non maîtrisées des performances du pneumatique.

La Demanderesse a décrit dans WO2018/104669 un polymère diénique riche en unités éthylène dont la cristallinité est réduite. Ce polymère est composé d'unités éthylène, d'unités 1,3-diène et d'unités
35 α -monooléfine aromatique dans lequel le rapport molaire entre le taux des unités éthylène et la somme des taux des unités éthylène et des unités 1,3-diène est supérieur à 0,7. Ce terpolymère contient plus de 50% à 80% en mole d'unités éthylène et de 10% à moins de 40% en mole d'unités α -monooléfine aromatique, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou l'isoprène.

Il reste néanmoins d'intérêt de disposer de polymères diéniques à base d'éthylène dont le taux en unités éthylène peut être accru sans pour autant augmenter la cristallinité du polymère.

Exposé de l'invention

5 La Demanderesse a découvert un nouveau polymère diénique riche en unités éthylène dont la cristallinité est réduite, voire supprimée.

Ainsi, un premier objet de l'invention est un terpolymère d'éthylène, de 1,3-butadiène et d'une α -monooléfine aromatique contenant plus de 60% en mole d'unités éthylène et au plus 10% en mole d'unités α -monooléfine aromatique, ainsi que des unités 1,2-cyclohexanediyles. En particulier, le terpolymère est un élastomère.

10 L'invention porte aussi sur un procédé de préparation du terpolymère conforme à l'invention.

Un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base de l'élastomère conforme à l'invention, d'une charge renforçante et d'un système de réticulation.

L'invention a aussi pour objet un article semi-fini qui comprend la composition de caoutchouc conforme à l'invention.

15 L'invention a également pour objet un pneumatique comportant la composition de caoutchouc conforme à l'invention ou l'article semi-fini conforme à l'invention.

Description détaillée

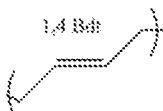
20 Dans la présente description, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de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

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

25 L'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans le terpolymère. L'expression « unité 1,3-butadiène » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-butadiène par une addition 1,4 ou une addition 1,2. Selon la description, on entend par « taux d'unité 1,3-butadiène » la somme des taux d'unités 1,2 et d'unité 1,4. Les expressions « unités 1,2 » et « unités 1,4 » font référence respectivement aux unités
30 résultant de l'insertion du 1,3-butadiène par une addition 1,2 et par une addition 1,4, cis et trans, répondant aux formules ci-dessous (unité 1,4-cis non représentée).



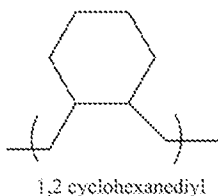
Unité 1,2



Unité 1,4-trans

L'expression « unité α -monooléfine aromatique » fait référence au motif $-(CH_2-CHAr)-$ résultant de l'insertion de l' α -monooléfine aromatique dans le terpolymère.

- 5 L'expression « unité 1,2-cyclohexanediyle » fait référence au motif 1,2-cyclohexanediyle de formule



qui résulte d'une insertion très particulière des monomères éthylène et 1,3-butadiène dans le terpolymère..

- 10 Sauf indication contraire, les taux des unités résultant de l'insertion d'un monomère dans le terpolymère sont exprimés en pourcentage molaire par rapport à la totalité des unités monomères du terpolymère. Par définition, chacun des pourcentages molaires des unités éthylène, des unités styrène, des unités 1,3-butadiène et des unités 1,2-cyclohexanediyle dans le polymère est strictement supérieur à 0.

- 15 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.

- 20 Le terpolymère conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être un terpolymère d'éthylène, de 1,3-butadiène et d'une α -monooléfine aromatique, et de comprendre des unités 1,2-cyclohexanediyles.

Il a aussi pour autre caractéristique de contenir plus de 60% en mole d'unités éthylène, de préférence au moins 70% et plus préférentiellement au moins 80%, voire plus de 80%. En raison de ce taux, le terpolymère conforme à l'invention est considéré comme un polymère diénique riche en unités éthylène. Le terpolymère conforme à l'invention comprend avantageusement au plus 90% en mole d'unités éthylène. Selon une variante préférentielle, le terpolymère conforme à l'invention comprend au moins 70%, plus préférentiellement au moins 80%, voire plus de 80%, et au plus 90% en mole d'unité éthylène.

Le terpolymère conforme à l'invention a aussi pour autre caractéristique de contenir au plus 10% en mole d'unités α -monooléfine aromatique, de préférence moins de 10%. Ainsi, l'intérêt d'un taux aussi bas d'unités α -monooléfine aromatique réside notamment dans la contribution à diminuer le coût de fabrication d'un tel terpolymère.

Ainsi, des taux de cristallinité inférieurs à 10%, voire nuls, peuvent être obtenus avec d'une part un taux élevé d'unité d'éthylène et d'autre part un taux faible d'unité styrène.

Les caractéristiques de cristallinité et de température de transition vitreuse des terpolymères conformes à l'invention sont attribuables à la microstructure des terpolymères, notamment à la présence des unités 1,2-cyclohexanediyle et au taux relatif des monomères dans le terpolymère, ainsi qu'à la répartition statistique des unités α -monooléfine aromatique dans le terpolymère.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le terpolymère est de préférence un terpolymère statistique.

Par alpha oléfine (α -oléfine), on entend une oléfine terminale, c'est-à-dire qu'elle contient le groupe vinylique de formule $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Par monooléfine, on entend un monomère qui contient une seule double liaison carbone carbone hormis celles du noyau benzénique du groupe aromatique. Typiquement, l' α -monooléfine aromatique est de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}$, dans lequel le symbole Ar représente un groupe aromatique. Le groupe aromatique peut être un phényle, substitué ou non. A titre d' α -monooléfine aromatique conviennent le styrène, les styrènes substitués par un ou plusieurs groupes alkyles en para, méta ou ortho ou leurs mélanges. De préférence, l' α -monooléfine aromatique est le styrène.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le taux des unités 1,3-butadiène dans le terpolymère est supérieur à 3% en mole des unités monomères du terpolymère, de préférence d'au moins 5%. Lorsque le terpolymère est mis en présence d'un agent de réticulation, notamment de vulcanisation, dans une composition de caoutchouc, un taux d'unités 1,3-butadiène supérieur à 3%, notamment d'au moins 5%, permet l'obtention au sein de la composition de caoutchouc d'un polymère réticulé particulièrement adapté pour une utilisation dans un article semi-fini pour pneumatique.

Le taux d'unités 1,3-butadiène dans le terpolymère est de préférence inférieur à 30% en mole des unités monomères du terpolymère, de manière plus préférentielle inférieur à 20% en mole des unités monomères du terpolymère, plus préférentiellement encore inférieur à 15% en mole, ce qui permet d'augmenter la résistance à l'oxydation du terpolymère.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le terpolymère conforme à l'invention peut contenir moins de 60% d'unités 1,4 en mole des unités 1,3-butadiène. Les unités 1,4 sont préférentiellement

essentiellement des unités 1,4-trans, les unités 1,4-cis étant en quantité négligeable. Plus préférentiellement encore, les unités 1,2 représentent au moins 50% en mole des unités 1,3-butadiène.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le terpolymère conforme à l'invention est un terpolymère dans lequel

- le taux d'unité éthylène varie de 70% à 90%, de préférence de 80% à 90% en mole des unités monomères du terpolymère,

- le taux d'unités 1,3-butadiène de 5 à 20%, de préférence de 5% à 15%, en mole des unités monomères du terpolymère,

- le taux d'unité α -monooléfine aromatique d'au plus 10%, de préférence moins de 10%, en mole des unités monomères du terpolymère

et le terpolymère comprenant des unités 1,2-cyclohexanediyle. Les unités 1,2 représentent alors de préférence au moins 50 % en mole des unités 1,3-butadiène

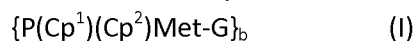
Un tel polymère présente un taux de cristallinité très faible, voire nul. Le terpolymère selon ce mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention présente les caractéristiques les plus appropriées pour une utilisation dans une composition de caoutchouc pour pneumatique.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le terpolymère est de préférence un terpolymère d'éthylène, de 1,3-butadiène et de styrène.

Les modes de réalisation de l'invention, préférentiels ou non, ainsi que les variantes et aspects préférentiels sont combinables entre eux sous réserve de leur compatibilité.

Le terpolymère conforme à l'invention peut être synthétisé par un procédé, autre objet de l'invention, qui comprend la polymérisation d'éthylène, du 1,3-butadiène et de l' α -monooléfine aromatique en présence d'un système catalytique à base d'un métallocène de terre rare et d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur.

Le métallocène répond à la formule (I) :



dans laquelle

- Met représente un atome de métal de terre rare,

- le symbole G désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore,

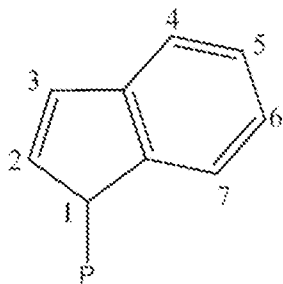
le fluor, le brome et l'iode, ou un groupe comprenant le motif borohydrure BH_4 ,

- Cp^1 et Cp^2 sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes indényles substitués en position 2, les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle.

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

- b est égal à 1 ou 2.

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 P1 ou P2, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

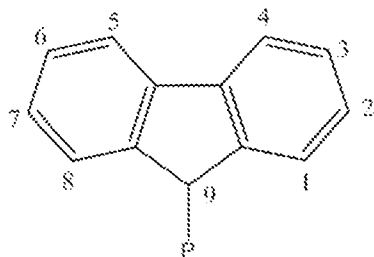


A titre de groupes indényles substitués en position 2, on peut citer plus particulièrement le 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle.

- 5 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.

A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer plus particulièrement les groupes 2,7-ditertiobutyle-fluorényle et 3,6-ditertiobutyle-fluorényle.

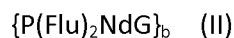
- 10 Dans le cas du groupe fluorényle, les positions 2, 3, 6 et 7 désignent respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté dans le schéma ci-après, la position 9 correspondant à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P.



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

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

- 20 Selon un mode de réalisation préférentiel du procédé de synthèse du terpolymère conforme à l'invention, le métallocène répond à la formule (II) :

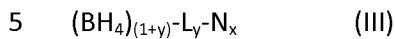


dans laquelle :

- Nd désigne un atome de néodyme,
- 25 - G désigne un groupe comprenant le motif borohydrure BH_4 ou désigne un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode,
- Flu désigne un groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$,

- P est un groupe pontant les deux groupes Flu, et comprend un atome de silicium ou de carbone
- b étant égal à 1 ou 2.

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



dans laquelle

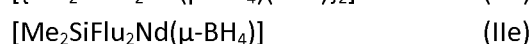
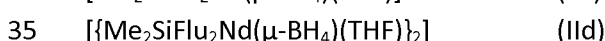
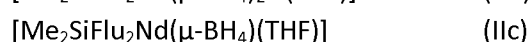
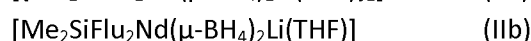
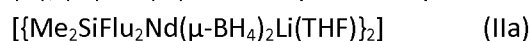
- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
- N représente une molécule d'un éther,
- x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

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

- Le pont P reliant les groupes Flu répond de préférence à la formule ZR^1R^2 , dans laquelle Z représente un atome de silicium ou de carbone, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle. Dans la formule ZR^1R^2 , Z désigne avantageusement un atome de silicium, Si.

- Le métallocène utilisé pour la préparation du 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 WO 2007054224 A2. Le métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans les documents EP 1 092731 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, 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.

- Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le métallocène est de formule (IIa), (IIb), (IIc), (IId) ou (IIe) dans lesquelles le symbole Flu présente le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$.



- Un autre constituant de base du système catalytique conforme à l'invention est le co-catalyseur capable d'activer le métallocène vis-à-vis de la polymérisation, notamment dans la réaction d'amorçage de polymérisation. Le co-catalyseur est de manière bien connue un composé organométallique. Peuvent convenir les composés organométalliques capables d'activer le métallocène, tels que les composés organomagnésiens, organoaluminiques et organolithiens.

Le co-catalyseur est préférentiellement un organomagnésien, c'est-à-dire un composé qui présente au moins une liaison C-Mg. A titre de composés organomagnésiens on peut citer les diorganomagnésiens, en particulier les dialkylmagnésiens, et les halogénures d'organomagnésien, en particulier les halogénures d'alkylmagnésien. Le composé diorganomagnésien présente deux liaisons C-Mg, en l'espèce C-Mg-C ; l'halogénure d'organomagnésien présente une liaison C-Mg. De manière plus préférentielle, le co-catalyseur est un diorganomagnésien.

A titre de co-catalyseur, également appelé agent d'alkylation, conviennent particulièrement les alkylmagnésiens (également appelés alkylmagnésium), tout particulièrement les dialkylmagnésiens (également appelés dialkylmagnésium) ou les halogénures d'alkylmagnésien (également appelés halogénures d'alkylmagnésium), comme par exemple le butyloctylmagnésium, le dibutylmagnésium, le butyléthylmagnésium et le chlorure de butylmagnésium. Le co-catalyseur est avantageusement le butyloctylmagnésium.

Le taux de co-catalyseur utilisé est généralement indexé sur le taux de métal apporté par le métallocène ; un rapport molaire (co-catalyseur / métal du métallocène) allant de préférence de 1 à 100 peut être utilisé, les valeurs les plus faibles étant plus favorables pour l'obtention de polymères de masses molaires élevées. De manière préférentielle le rapport molaire (co-catalyseur / métal du métallocène) 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.

Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans les documents EP 1 092731 et WO 2007054224. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné le co-catalyseur 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 terpolymère conforme à l'invention.

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.

La polymérisation est conduite de préférence en solution, en continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Les monomères peuvent être introduits dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le système catalytique ou inversement le système catalytique peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et les monomères. La 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 30 à 150°C, préférentiellement de 30 à 120°C.

La polymérisation peut être stoppée par refroidissement du milieu de polymérisation. Le polymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier comme par

exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.

De manière préférentielle, le terpolymère selon l'invention est un élastomère.

Cet élastomère conforme à l'invention peut être utilisé dans une composition de caoutchouc.

- 5 La composition de caoutchouc a donc pour caractéristique essentielle d'être à base d'une matrice élastomère comprenant l'élastomère conforme à l'invention, d'une charge renforçante et d'un système de réticulation.

- On entend par charge renforçante selon l'invention par exemple du noir de carbone, une charge renforçante autre que du noir de carbone, notamment de type alumineuse ou siliceuse telle que de
10 la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.

La charge renforçante peut être utilisée à un taux compris entre 25 et 200 parties en poids pour cent parties de la matrice élastomère (pce).

- Par matrice élastomère, on entend dans la présente invention l'ensemble des élastomères présents
15 dans la composition de caoutchouc, qu'ils soient conformes ou non à l'invention.

La matrice élastomère peut effectivement contenir au moins un élastomère autre que celui conforme à l'invention, notamment un élastomère traditionnellement utilisé dans les compositions de caoutchouc comme les polymères riches en unités 1,3-diène, en particulier les homopolymères ou copolymères de 1,3-butadiène ou d'isoprène.

- 20 Le système de réticulation peut être à base de soufre, de donneurs de soufre, de peroxydes, de bismaléimides ou de leurs mélanges. Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive
25 telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce,
30 plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

La composition de caoutchouc peut contenir en outre d'autres additifs connus pour être utilisés dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques. A titre d'exemples, on peut citer des plastifiants, des anti-ozonants, des antioxydants.

- La composition de caoutchouc conforme à l'invention est typiquement fabriquée dans des
35 mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une

plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

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

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.

Exemple

Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté les métallocènes $\{[\text{Me}_2(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]\}$ et $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ qui sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2007054224 et WO 2007054223.

Le butyloctylmagnésium BOMAG (20% dans l'heptane, $C = 0,88 \text{ mol L}^{-1}$) provient de Chemtura et est stocké dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte. L'éthylène, de qualité N35, provient de la société Air Liquide et est utilisé sans purification préalable. Le 1,3-butadiène et le styrène sont purifiés par passage sur gardes d'alumine.

1) Détermination de la microstructure des polymères :

La détermination de la microstructure du polymère est réalisée par une analyse RMN. Pour ces mesures, un spectromètre Bruker Avance III HD 400 MHz est utilisé, équipé d'une sonde Bruker cryo-BBFO z-grad 5 mm. .

Les expériences ^1H sont enregistrées à l'aide d'une impulsion radiofréquence avec un angle de basculement de 30°, le nombre de répétitions est de 128 avec un délai de recyclage de 5 secondes.

Les expériences RMN de corrélation ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) et HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) sont enregistrées avec un nombre de répétition de 128 et un nombre d'incrément de 128. Ces expériences permettent de réaliser l'attribution structurale des signaux RMN protons et carbones.

Les expériences sont réalisées à 25 °C Les expériences bidimensionnelles $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ sont utilisées dans le but de déterminer la structure des unités des polymères. 25 mg d'échantillon sont solubilisés dans 1 mL CS_2 , 100 μL de cyclohexane deutéré (C_6D_{12}).

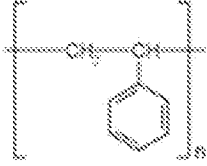
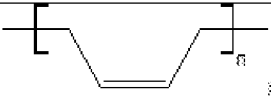
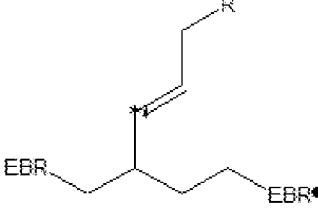
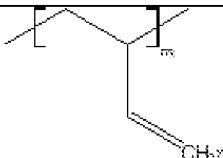
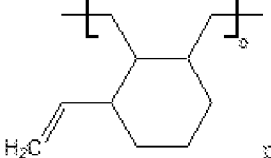
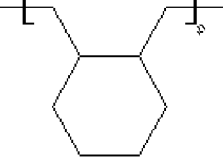
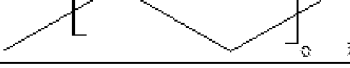
Les quantifications de microstructure sont réalisées via l'intégration des signaux RMN enregistrés en RMN 1D ^1H .

L'attribution des protons utilisés pour la quantification est reportée dans le tableau 1a :

Tableau 1a : Déplacements chimiques observés pour la quantification des échantillons

L'axe des déplacements chimiques ^1H est calibré par rapport à l'impureté protonée du solvant (CS_2) à $\delta^1\text{H} = 7,18$ pp.

Tableau 1

Motifs	Schémas	$\delta_{\text{ppm}}(^1\text{H})$
Styrène		8.0—6.0
PB1-4 (cis et trans)		5.36—5.10
PB1-4 branché	 <i>R = PB1-2, PB1-4 ou Ethylène</i>	5.10—4.90
PB1-2		5.63—5.36
Cycle cyclohexane substitué vinyl		6.0—5.63
Cycle cyclohexane = cycles EBR		1.75—1.63
Ethylène		1,18

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

Les signaux intégrés pour la quantification des différents motifs sont :

Tableau 2

Motif	$\delta_{\text{ppm}}(^1\text{H})$	Intégrations
Styrène	8.0 – 6.0 environ	I_1
PB1-4 linéaire (cis et trans) et PB1-2	5.64 – 5.10 environ	I_2
PB1-2 + Cycle cyclohexane substitué vinyl	4.96 – 4.52 environ	I_3
PB1-4 branché	5.10 – 4.90 environ	I_4
Cycle cyclohexane substitué vinyl	6.0 – 5.64 environ	I_5
Cycles cyclohexane = Cycles EBR	1.75 – 1.63 environ	I_6
Ethylène	1,18 environ	I_7

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

A partir des intégrales obtenues sur le spectre RMN ^1H :

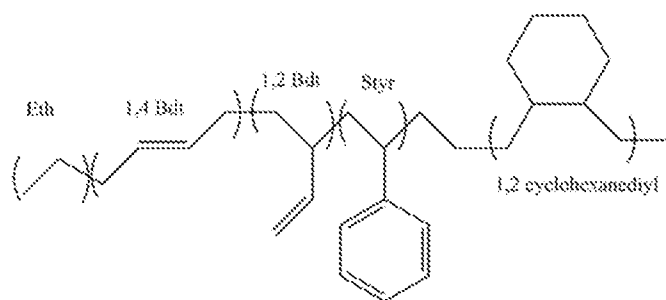
- 5 $1\text{H Styrène} = I_1/5 = \text{IA}$
 $1\text{H PB1-2} = (I_3 - (2I_5))/2 = \text{IB}$
 $1\text{H PB1-4 linéaire} = (I_2 - \text{IB})/2 = \text{IC}$
 $1\text{H PB1-4 branché} = \text{I4}$
 $1\text{H Cycle cyclohexane substitué vinyl} = \text{I5}$
- 10 $1\text{H cycles EBR} = I_6/2 = \text{ID}$
 $1\text{H Ethylène} = (I_7 - (4\text{IC}) - (3\text{IB}) - (13\text{I5}) - (14\text{ID}) - (3\text{I4}) - (3\text{IA}))/4 = \text{IG}$

On calcule $S = \text{IA} + \text{IB} + \text{IC} + \text{I4} + \text{I5} + \text{ID} + \text{IG}$

Le pourcentage molaire de chaque motif est calculé de la manière suivante :

- % Styrène / matrice totale = $\text{IA} \times 100 / S$
- 15 % PB1-2 / matrice totale = $\text{IB} \times 100 / S$
 % PB1-4 linéaire / matrice totale = $\text{IC} \times 100 / S$
 % PB1-4 branché / matrice totale = $\text{I4} \times 100 / S$
 %c cyclohexane substitué vinyl / matrice totale = $\text{I5} \times 100 / S$
 % cycles EBR / matrice totale = $\text{ID} \times 100 / S$
- 20 % Ethylène / matrice totale = $\text{IG} \times 100 / S$

Microstructure du terpolymère :



2) Détermination du taux de cristallinité des polymères :

La norme ISO 11357-3 :2011 est utilisée pour déterminer la température et l'enthalpie de fusion et de cristallisation des polymères utilisés par analyse calorimétrique différentielle (DSC). L'enthalpie de référence du polyéthylène est de 277,1 J/g (d'après Handbook of Polymer 4th Edition, J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, and E. A. GRULKE, 1999)

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

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

4) Synthèse des polymères :

10 Les polymères sont synthétisés selon le mode opératoire suivant :

Exemple 1 : exemple non conforme d'un SEBR synthétisé selon WO2018/104669

Le polymère est synthétisé selon le mode opératoire suivant :

15 Dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de toluène, on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$. La durée d'alkylation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. Les quantités respectives des constituants du système catalytique figurent dans le tableau 2.

Le premier monomère à être introduit est le vinyl aromatique : le styrène, pour lequel la quantité totale est introduite en début de polymérisation. Puis, un mélange gazeux éthylène/butadiène dans les proportions désirées est introduit dans le réacteur.

20 La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression constante de 4 bars.

La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout de 10 mL d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré par séchage en étuve sous vide jusqu'à masse constante. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

Exemple 2 et exemple 3 : exemples conformes de SEBR selon l'invention

Le polymère est synthétisé selon le mode opératoire suivant :

30 Dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de toluène, on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$. La durée d'alkylation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. Les quantités respectives des constituants du système catalytique figurent dans le tableau 2.

Le premier monomère à être introduit est le vinyl aromatique : le styrène, pour lequel la quantité totale est introduite en début de polymérisation. Puis, un mélange gazeux éthylène/butadiène dans les proportions désirées est introduit dans le réacteur.

35 La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression constante de 4 bars.

La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout de 10 mL d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré par séchage en étuve sous vide jusqu'à masse constante. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

Les quantités respectives des constituants du système catalytique et des monomères figurent dans le tableau 2 et la microstructure du terpolymère obtenu ainsi que des propriétés physico-chimiques du terpolymère sont présentées dans le tableau 3.

L'exemple 1 n'est pas conforme à l'invention en raison de l'absence de cycle 1,2-cyclohexanediyles.

Les exemples 2 et 3 sont des exemples conformes à l'invention.

Il est à noter que la cristallinité est fortement réduite pour les polymères des exemples 2 et 3, voire supprimée pour l'exemple 3, comparativement au polymère de l'exemple 1.

Le polymère diénique de l'exemple 1 (exemple non conforme à l'invention) est un terpolymère diénique riche en éthylène, avec un taux de 78% en mole des monomères du terpolymère, et comprenant du styrène selon un taux inférieur à 10% en mole des monomères du terpolymère, mais qui présente une cristallinité encore trop importante (taux de cristallinité supérieure à 10%). Les polymères des exemples 2 et 3 (conformes à l'invention) présentent une cristallinité bien inférieure à celle du polymère de l'exemple 1, bien que le taux d'éthylène soit bien supérieur à celui du polymère de l'exemple 1.

Les caractéristiques de cristallinité et de température de transition vitreuse des terpolymères des exemples 2 et 3 résultent vraisemblablement de la microstructure des terpolymères, notamment du taux relatif d'unité éthylène, du faible taux d'unité styrène, de la présence de cycles 1,2-cyclohexanediyles.

Les polymères des exemples 2 et 3 sont tout à fait adaptés pour une utilisation dans une composition de caoutchouc, en particulier en raison de la valeur de leur température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

Enfin, les polymères des exemples 2 et 3 présentent les caractéristiques les plus appropriées pour pouvoir être utilisés dans une composition de caoutchouc pour pneumatique, puisqu'ils allient à la fois une très faible cristallinité, voire une cristallinité nulle, et une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

Tableau 2

Exemple	Concentration métallocène (mmol/L)	Concentration agent alkylant (mmol/L)	Quantité de styrène (mL)	Composition mélange gazeux (%mol Eth/Bde)
1	0,30	0,65	10	95/5
2	0,15	0,75	20	90/10
3	0,16	0,83	20	80/20

Tableau 3

Exemples	Unité Ethylène (% mol)	Unité Styrène (% mol)	Unité 1,2 (% mol)	Unité 1,2-cyclohexane (% mol)	unités 1,4 (% mol) (1)	Tg (°C)	Cristallinité (%)
1	78	9	11	0	89	-49	12,2
2	88	7	40	20	40	-28	8,6
3	84	5	45	19	36	-31	0

Les pourcentages molaires sont donnés pour chaque type d'unité par rapport aux unités du terpolymère

5

(1) le taux d'unités 1,4 est essentiellement le taux d'unité 1,4-trans car le taux d'unité 1,4-cis n'est pas quantifiable, les signaux sont négligeables

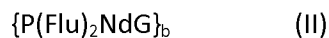
Revendications

1. Terpolymère d'éthylène, de 1,3-butadiène et d'une α -monooléfine aromatique caractérisé en ce qu'il contient :
 - plus de 60%, de préférence au moins 70%, et de préférence au plus 90% en mole d'unités éthylène,
 - au plus 10% en mole d'unités α -monooléfine aromatique et
 - des unités 1,2-cyclohexanediyle.
2. Terpolymère selon la revendication 1, dans lequel le taux d'unités éthylène est d'au moins 80% et d'au plus 90% en mole des unités monomères du terpolymère.
3. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le taux des unités 1,3-butadiène est supérieur à 3% en mole des unités monomères du terpolymère et de préférence inférieur à 20% en mole des unités monomères du terpolymère.
4. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l' α -monooléfine aromatique est le styrène, un styrène substitué par un ou plusieurs groupes alkyles en para, méta ou ortho ou leurs mélanges, de préférence le styrène.
5. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le taux d'unités éthylène varie de 70 à 90%, de préférence de 80 à 90%, en mole des unités monomères du terpolymère, le taux des unités 1,3-butadiène varie de 5 % à 20%, de préférence de 5 % à 15%, en mole des unités monomères du terpolymère.
6. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel les unités 1,2 représentent au moins 50% en mole des unités 1,3-butadiène.
7. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, lequel terpolymère est un élastomère.
8. Procédé de synthèse d'un terpolymère défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7 qui comprend la polymérisation d'éthylène, de 1,3-butadiène et d'une α -monooléfine aromatique en présence d'un système catalytique à base d'un métallocène de terre rare de formule (I) et d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur,

$\{P(Cp^1)(Cp^2)Met-G\}_b$ (I)
dans laquelle

- Met représente un atome de métal de terre rare,
- le symbole G désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, ou un groupe comprenant le motif borohydrure BH_4 ,
- Cp1 et Cp2 sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes indényles substitués en position 2, les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle.
- P est un groupe pontant les 2 groupes Cp1 et Cp2, et comprend un atome de silicium ou de carbone,
- b est égal à 1 ou 2.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le métallocène de terre rare répond à la formule de formule (II)



- Nd désignant un atome de néodyme,
- G désignant un groupe comprenant le motif borohydrure BH_4 ou désignant un atome d'halogène X choisi dans le groupe constitué par le chlore, le fluor, le brome et l'iode,
- Flu désignant un groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$,
- P étant un groupe pontant les deux groupes Flu, et comprenant un atome de silicium ou de carbone,
- b est égale à 1 ou 2.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel le co-catalyseur est un dialkylmagnésien ou un halogénure d'alkylmagnésien, préférentiellement le butyloctylmagnésium, le dibutylmagnésium, le butyléthylmagnésium ou le chlorure de butylmagnésium, plus préférentiellement le butyloctylmagnésium.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 dans lequel G désigne un atome de chlore ou le groupe de formule (III)



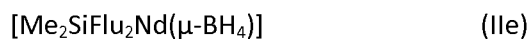
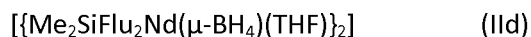
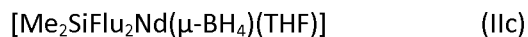
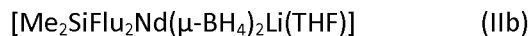
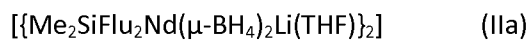
dans laquelle

- 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, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane,
- x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 dans lequel le pont P répond à la formule 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.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 dans lequel le métallocène est le borohydrure de diméthylsilyl bisfluorényle de néodyme de formule (IIa) à (IIe) :



Flu représentant le groupe C_{13}H_8 .

14. Composition de caoutchouc à base d'une charge renforçante, d'un système de réticulation et d'un terpolymère défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 236/10</i> (2006.01)i; <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 4/52</i> (2006.01)i; <i>C08F 210/02</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F; B60C; C08K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	WO 2018104669 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 June 2018 (2018-06-14) cited in the application the whole document	1-15		
A	WO 2018224776 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 December 2018 (2018-12-13) the whole document	1-15		
A	WO 2018224775 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 December 2018 (2018-12-13) the whole document	1-15		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 30 March 2020		Date of mailing of the international search report 14 May 2020		
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Laïb, Samia Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052887

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018104669	A1	14 June 2018	EP	3551471	A1	16 October 2019
				FR	3060007	A1	15 June 2018
				JP	2020500989	A	16 January 2020
				WO	2018104669	A1	14 June 2018
WO	2018224776	A1	13 December 2018	CN	110709259	A	17 January 2020
				EP	3634776	A1	15 April 2020
				FR	3067355	A1	14 December 2018
				WO	2018224776	A1	13 December 2018
WO	2018224775	A1	13 December 2018	CN	110709463	A	17 January 2020
				EP	3635052	A1	15 April 2020
				FR	3067353	A1	14 December 2018
				SG	11201910181Q	A	30 January 2020
				WO	2018224775	A1	13 December 2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052887

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F236/10 B60C1/00 C08F4/52 C08F210/02 C08K3/013 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 B60C C08K		
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		
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 2018/104669 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 juin 2018 (2018-06-14) cité dans la demande le document en entier -----	1-15
A	WO 2018/224776 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 décembre 2018 (2018-12-13) le document en entier -----	1-15
A	WO 2018/224775 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 décembre 2018 (2018-12-13) le document en entier -----	1-15
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 mars 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/05/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Laïb, Samia

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052887

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018104669 A1	14-06-2018	EP 3551471 A1	16-10-2019
		FR 3060007 A1	15-06-2018
		JP 2020500989 A	16-01-2020
		WO 2018104669 A1	14-06-2018
WO 2018224776 A1	13-12-2018	CN 110709259 A	17-01-2020
		EP 3634776 A1	15-04-2020
		FR 3067355 A1	14-12-2018
		WO 2018224776 A1	13-12-2018
WO 2018224775 A1	13-12-2018	CN 110709463 A	17-01-2020
		EP 3635052 A1	15-04-2020
		FR 3067353 A1	14-12-2018
		WO 2018224775 A1	13-12-2018