

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 060 007

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

②1 N° d'enregistrement national :

16 62195

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 F 210/02 (2017.01), C 08 F 212/08, 236/06, 236/08, 236/10, 4/52, 4/44, C 08 L 55/00, B 60 C 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.12.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.06.18 Bulletin 18/24.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECH-
NIQUE S.A. Société anonyme — CH.

⑦2 Inventeur(s) : LAFQUIERE VINCENT, MORESO
EMMA et THUILLIEZ JULIEN.

⑦3 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE
S.A. Société anonyme.

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

⑤4 TERPOLYMERES D'ETHYLENE, DE 1,3-BUTADIENE OU D'ISOPRENE, ET D'UNE ALPHA-MONOOLEFINE
AROMATIQUE.

⑤7 La présente invention concerne un terpolymère
d'éthylène, de 1,3-diène et d'une α -monooléfine aro-
matique 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, lequel terpolymère
contient plus de 50% à 80% en mole d'unités éthylène, de
10% à moins de 40% en mole d'unités α -monooléfine aro-
matique, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou l'isoprène.
Un tel terpolymère diénique riche en unité éthylène a l'avan-
tage de présenter une cristallinité réduite, voire nulle.

FR 3 060 007 - A1



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

Les polymères traditionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatique sont des élastomères, homopolymères ou copolymères de 1,3-butadiène
10 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 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
15 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-
20 butadiène qui contiennent tous plus de 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
25 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
30 riches en éthylène par exemple pour augmenter davantage la résistance du copolymère à l'oxydation ou pour diminuer le coût de fabrication du copolymère. Les copolymères d'éthylène et de 1,3-diène dans lesquels 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 peuvent être considérés comme des polymères diéniques riches en unités éthylène.
35 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 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. Il est d'intérêt de disposer de polymères diéniques riches en unités éthylène dont la cristallinité est réduite, voire supprimée.

Les Demanderesses ont 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-diène et d'une 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, lequel terpolymère contient plus de 50% à 80% en mole d'unités éthylène, 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. En particulier, le terpolymère est un élastomère.

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.

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.

I. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

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

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

5

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-diène » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas de l'isoprène. 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.

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.

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-diène et d'une α -monooléfine aromatique, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou l'isoprène.

25

Il a aussi pour autre caractéristique de contenir plus de 50% à 80% en mole d'unité éthylène. Les taux respectifs des unités éthylène et des unités 1,3-diène dans le terpolymère sont telles que le rapport molaire entre le taux des unités éthylène dans le terpolymère et la somme des taux des unités éthylène et des unités 1,3-diène dans le terpolymère est supérieur à 0,7. En raison de ces taux respectifs, le terpolymère conforme à l'invention est considéré comme un polymère diénique riche en unités éthylène. De manière préférentielle, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 0,8. De manière plus préférentielle, ce rapport molaire est aussi inférieur ou égal à 0,95. De manière encore plus préférentielle, il est inférieur à 0,95.

30

35

Le terpolymère conforme à l'invention a aussi pour autre caractéristique de contenir de 10% à moins de 40% en mole d'unités α -monooléfine aromatique. Ainsi, des taux de cristallinité inférieurs à 10%, de préférence inférieurs à 5%, voire nuls, peuvent être

obtenus. Par ailleurs, la possibilité d'introduire de 10% jusqu'à moins de 40% en mole d'unité α -monooléfine aromatique dans le polymère donne accès à des terpolymères qui peuvent se différencier les uns des autres par leur température de transition vitreuse sur une large gamme de température, de l'ordre d'une cinquantaine de degrés. Enfin, cette forte variation possible de taux d'unités α -monooléfine aromatique dans le terpolymère donne accès à des terpolymères qui peuvent se différencier aussi par leur module au plateau caoutchoutique qui peut varier du simple au double. Les caractéristiques de cristallinité, de température de transition vitreuse et de rigidité des terpolymères conformes à l'invention sont attribuables à la microstructure des terpolymères, notamment au taux relatif des monomères dans le terpolymère et 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. De préférence, le taux d'unités α -monooléfine aromatique est d'au moins 15% en mole des unités monomères du terpolymère. De manière plus préférentielle, le taux d'unités monooléfine aromatique est d'au plus 35% en mole des unités monomères du terpolymère. Les terpolymères conformes à ce mode de réalisation plus préférentiel de l'invention présentent typiquement une température de transition vitreuse inférieure à 0°C, ce qui est particulièrement adapté pour une utilisation dans un semi-fini pour pneumatique.

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 mode de réalisation de l'invention, le taux d'unité éthylène dans le terpolymère est compris dans un domaine allant de 60% à 80% en mole des unités monomères du terpolymère.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le taux des unités 1,3-diène dans le terpolymère est supérieur à 3% en mole des unités monomères du terpolymère. 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-diène supérieur

à 3% 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.

5 Le taux d'unités 1,3-diène dans le terpolymère est de préférence inférieur à 30% en mole des unités monomères du terpolymère, de manière plus préférentielle inférieur à 25% en mole des unités monomères du terpolymère, ce qui permet d'augmenter la résistance à l'oxydation du terpolymère.

Selon un mode de réalisation, le 1,3-diène est de préférence le 1,3-butadiène.

10

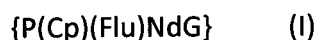
Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le terpolymère conforme à l'invention est un terpolymère dans lequel le taux d'unités éthylène varie de 60 à 75% en mole des unités monomères du terpolymère, le taux d'unités 1,3-diène de 5 à 15% en mole des unités monomères du terpolymère, le taux d'unités α -monooléfine
15 aromatique de 15 à 35% en mole des unités monomères du terpolymère et le rapport molaire entre le taux des unités éthylène et la somme des taux des unités éthylène et des unités 1,3-diène varie de 0,8 à moins de 0,95. 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
20 pneumatique. Un tel polymère présente un taux de cristallinité très faible, notamment inférieur à 5%, voire nul.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, les unités 1,4-trans représentent préférentiellement plus de 60% en mole, plus préférentiellement plus de
25 80% en mole des unités 1,3-diène. De façon bien connue, les unités 1,4-trans résultent d'une addition 1,4 du 1,3-diène avec la configuration trans.

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 d'une α -monooléfine
30 aromatique, de manière plus préférentielle un terpolymère d'éthylène, de 1,3-butadiène et de styrène.

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-diène et de l' α -
35 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) :

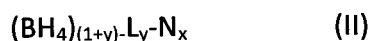


dans laquelle :

- Nd désigne un atome de néodyme,
- 5 - 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,
- Cp désigne un groupe cyclopentadiényle de formule C_5H_4 ,
- Flu désigne un groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$,
- 10 - P est un groupe pontant les deux groupes Cp et Flu, et comprend un atome de silicium ou de carbone.

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

15



dans laquelle

- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
- 20 - 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 tétrahydrofurane.

25

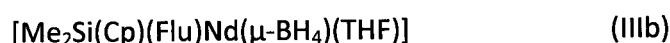
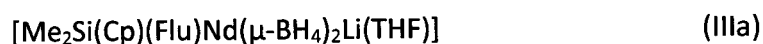
Le pont P reliant les groupes Cp et Flu répond de préférence à la formule ZR^1R^2 , dans laquelle Z représente un atome de silicium ou de carbone, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle. Dans la formule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

30

un atome de silicium, Si.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le métallocène est le borohydrure de diméthylsilyl cyclopentadiényle fluorényle de néodyme de formules (IIIa) ou (IIIb) :

35



dans laquelle Cp représente le groupe C_5H_5 , Flu représente le groupe $C_{13}H_8$.

Le métallocène utilisé pour la préparation du système catalytique peut se trouver sous la
5 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
10 WO 2007054223, 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 tétrahydrofurane ou tout autre solvant connu de l'homme de l'art. Après réaction,
le métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de
15 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.

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
20 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.

25 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
30 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
35 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.

5 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.

10 Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans les documents EP 1 092 731 et WO 2007 054 223. 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.
15 Généralement après sa synthèse, le système catalytique est utilisé en l'état dans le procédé de synthèse du terpolymère conforme à l'invention.

20 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.
25 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
30 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
35 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 est un élastomère.

L'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 de l'élastomère conforme à l'invention, d'une charge renforçante et d'un système de réticulation.

- 10 La charge renforçante peut être tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge. Une
- 15 telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm. La charge renforçante peut être utilisée à un taux compris entre 30 et 200 parties en poids pour cent parties de la matrice élastomère (pce). Par
- 20 matrice élastomère, on entend dans la présente invention l'ensemble des élastomères présents dans la composition de caoutchouc, qu'ils soient conformes ou non à l'invention.

- La composition de caoutchouc peut effectivement contenir un élastomère autre que celui conforme à l'invention, notamment un élastomère traditionnellement utilisé dans les
- 25 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.

- 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
- 30 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 telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus
- 35 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, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

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

10 La composition de caoutchouc conforme à l'invention est typiquement fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au
15 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.

20 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.

25

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté le métallocène $[(\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF}))]$ qui est préparé selon le mode opératoire décrit dans le
30 document 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
35 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. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance III HD 500 MHz BRUKER équipé d'une cryosonde " large bande " BB1z-grad 5 mm. 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 échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré à environ 20mg/mL.
- Le spectre RMN 1H permet de quantifier les unités styrène, 1,3-butadiène et éthylène. Le spectre de corrélation RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ^1J HSQC édité permet de vérifier la nature des motifs grâce aux déplacements chimiques des signaux des atomes de carbone et de proton. Des spectres de corrélation longue distance ^3J HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ permettent de vérifier la présence de liaisons covalentes entre les unités styrène, 1,3-butadiène et l'éthylène.
- L'attribution des protons utilisés pour la quantification est reportée dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Déplacements chimiques observés pour la quantification des échantillons Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du chloroforme (δppm 1H à 7,20ppm et δppm 13C à 77,0ppm).

Nombre de proton	δppm (^1H)	Unités quantifiés
5	6.5 à 8	5 H aromatiques de l'unité styrène
1+2	4.96 à 5.60	1H éthylénique du PB1-2 + 2H éthyléniques du PB1-4
2	4.6 à 4.96	2H éthyléniques du PB1-2
4	0.2 – 3.0	4H de l'unité éthylène + 3H aliphatiques de l'unité styrène + 3H du PB1-2 + 4H du PB1-4

- PB1-2 : unité du 1,3 butadiène résultant d'une addition 1,2 (unité 1,2)
 PB1-4 : unité du 1,3 butadiène résultant d'une addition 1,4 (unité 1,4)

L'information de la microstructure en cis et trans des motifs PB1-4 peut être obtenue à partir du spectre RMN 1D 13C quantitatif.

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 rigidité des polymères :

Les mesures sont réalisées sur un rhéomètre Anton Paar modèle MCR301 en mode Cisaillement avec des éprouvettes cylindriques de géométrie maîtrisée (épaisseur comprise entre 1,5mm et 3mm et diamètre compris entre 22mm et 28mm). L'échantillon est soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement, à une température fixe (correspondant à la fin du passage de la transition vitreuse de l'élastomère sur un balayage en température à 10Hz), et sur une plage fréquentielle allant de 0.01Hz à 100Hz. La valeur de rigidité retenue comme étant la rigidité du plateau caoutchoutique de l'échantillon est la valeur du module de cisaillement G' pour la fréquence à laquelle le module de perte G'' atteint son minimum, conformément à la méthode décrite par C. Liu, J. He, E. van Ruymbeke, R. Keunings, C. Bailly, Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight, Polymer 47 (2006) 4461–4479.

4) 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).

5) Synthèse des polymères :

Les polymères sont synthétisés selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de toluène, on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$. La durée d'alkylation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. Les quantités respectives des constituants du système catalytique figurent dans le tableau 2. Ensuite, les monomères sont ajoutés selon les quantités respectives indiquées dans le tableau 2, l'éthylène (Eth) et le 1,3-butadiène (Bde) étant sous la forme d'un mélange gazeux. La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression initiale 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
5 heure (kg/mol.h).

Pour les exemples 1 à 5, le styrène est ajouté en premier dans le réacteur avant le mélange gazeux d'éthylène et de 1,3-butadiène.

10 Les caractéristiques du polymère figurent dans le tableau 3.

Les exemples 1 à 4 sont des exemples conformes à l'invention. Les exemples 5 et 6 ne sont pas conformes à l'invention en raison du taux de styrène, respectivement de 8,6% et de 0%.

15

Il est à noter que la cristallinité est fortement réduite pour les polymères des exemples 1 à 4, voire supprimée pour les exemples 1, 2 et 4, comparativement aux polymères des exemples 5 et 6.

20 Le polymère diénique de l'exemple 6 (exemple non conforme à l'invention) est un polymère diénique riche en unités éthylène, puisque le rapport molaire entre le taux des unités éthylène et la somme des taux des unités éthylène et des unités 1,3-butadiène, noté E/E+B, est de 0,74. On constate qu'il est fortement cristallin : son taux de cristallinité est de 31,1%. Les polymères des exemples 1 à 4 (conformes à l'invention) présentent une
25 cristallinité bien inférieure à celle du polymère de l'exemple 6, bien que le rapport molaire E/E+B soit bien supérieur à celui du polymère de l'exemple 6.

Le polymère diénique de l'exemple 5 (exemple non conforme à l'invention) est aussi un polymère diénique riche en éthylène, mais qui présente une cristallinité encore trop
30 importante (taux de cristallinité supérieure à 10%).

Par ailleurs, on note que selon l'invention, il est possible d'accéder à des polymères de température de transition vitreuse très différente. On note que les températures de transition vitreuse des polymères des exemples 1 à 4 s'échelonnent de -33°C à 8°C. Cette
35 forte variation de température de transition vitreuse est aussi observée, même dans le cas où les polymères présentent sensiblement le même rapport molaire E/E+B. Par exemple, les polymères des exemples 1, 2 et 3 présentent un rapport molaire aux

alentours de 0,9 alors que la Tg du polymère de l'exemple 1 est de 8°C, celle du polymère de l'exemple 2 de -4°C et celle du polymère de l'exemple 3 de -22°C.

5 On note également que des polymères avec des rigidités qui varient du simple au double peuvent être aussi obtenus, comme le montrent les exemples 2 et 4.

10 Les caractéristiques de cristallinité, de température de transition vitreuse et de rigidité des terpolymères des exemples 1 à 4 résultent vraisemblablement de la microstructure des terpolymères, notamment du taux relatif d'unité éthylène, du taux de styrène et de la répartition statistique du styrène.

15 Les polymères des exemples 1 à 4 sont tout à fait adaptés pour une utilisation dans une composition de caoutchouc, en particulier ceux des exemples 2 à 4 en raison de la valeur de leur température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

20 Enfin, les polymères des exemples 2 à 4 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 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)	Activité (kg/mol.h)	Masse polymère formée (g)
1	0,32	0,95	33	90/10	145	33,7
2	0,31	0,92	20	90/10	104	26,1
3	0,30	0,65	10	95/5	103	19,5
4	0,35	0,77	10	85/15	74	14,07
5	0,30	0,66	4	85/15	129	18,9
6	0,32	0,97	0	80/20	92	12,4

Tableau 3

Exemples	Ethylène (% mol)	Styrène (% mol)	E/E+B (1)	1,2 (2)	% 1,4-trans (3)	% 1,4-cis (4)	Tg (°C)	Cristallinité (%)	Rigidité MPa)
1	55	39,1	0,90	8	92-	< 1%	8	0	
2	62,2	31,1	0,90	10	90-	< 1%	-4	0	0,63
3	75,3	20,3	0,95	15	85-	< 1%	-22	7	
4	70,4	17,8	0,86	12	88-	< 1%	-33	1	1,1
5	77,8	8,6	0,85	11	89-	< 1%	-49	12,2	
6	73,7	-	0,74	4	96-	< 1%	-54	31,1	

- (1) Rapport molaire entre le taux des unités éthylène et la somme des taux des unités éthylène et des unités 1,3-butadiène
- (2) Rapport molaire entre le taux des unités 1,2 et le taux des unités 1,3-butadiène
- (3) Rapport molaire entre le taux des unités 1,4 et le taux des unités 1,3-butadiène
- (4) Rapport molaire entre le taux des unités 1,4-cis et le taux des unités 1,3-butadiène : le taux d'unités 1,4-cis n'est pas quantifiable, les signaux sont négligeables et donc inférieurs à 1%.

Revendications

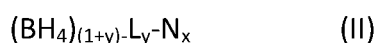
- 5 1. Terpolymère d'éthylène, de 1,3-diène et d'une α -monooléfine aromatique dans lequel le rapport molaire entre le taux des unités éthylène et la somme des taux des unités éthylène et des unités 1,3-diène est supérieur à 0,7, lequel terpolymère contient plus de 50% à 80% en mole d'unités éthylène, 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.
- 10 2. Terpolymère selon la revendication 1, dans lequel le taux d'unités éthylène est compris dans un domaine allant de 60% à 80% en mole des unités monomères du terpolymère.
- 15 3. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le taux des unités 1,3-diène est supérieur à 3% en mole des unités monomères du terpolymère.
4. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le taux des unités 1,3-diène est inférieur à 30% en mole des unités monomères du terpolymère.
- 20 5. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le taux des unités 1,3-diène est inférieur à 25% en mole des unités monomères du terpolymère.
6. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel plus de 60% en moles des unités 1,3-diène sont des unités 1,4-trans.
- 25 7. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel plus de 80% en moles des unités 1,3-diène sont des unités 1,4-trans.
- 30 8. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le taux des unités α -monooléfine aromatique est d'au moins 15% en mole des unités monomères du terpolymère.
- 35 9. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le taux des unités α -monooléfine aromatique est au plus de 35% en mole des unités monomères du terpolymère.

10. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le rapport molaire entre les unités éthylène et la somme des unités éthylène et des unités 1,3-diène est supérieur ou égal à 0,8.
- 5 11. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le rapport molaire entre les unités éthylène et la somme des unités éthylène et des unités 1,3-diène est inférieur ou égal à 0,95, de préférence inférieur à 0,95.
- 10 12. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 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.
- 15 13. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le taux d'unités éthylène varie de 60 à 75% en mole des unités monomères du terpolymère, le taux d'unités 1,3-diène de 5 à 15% en mole des unités monomères du terpolymère, le taux d'unités α -monooléfine aromatique de 15 à 35% en mole des unités monomères du terpolymère et le rapport molaire entre le taux des unités éthylène et la somme des taux des unités éthylène et des unités 1,3-diène varie de 0,8 à moins de 0,95.
- 20 14. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel l' α -monooléfine aromatique est le styrène.
- 25 15. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.
16. Terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, lequel terpolymère est un élastomère.
- 30 17. Procédé de synthèse d'un terpolymère défini à l'une quelconque des revendications 1 à 16 qui comprend la polymérisation d'éthylène, de 1,3-diène 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,
- $$\text{(I)} \quad \{\text{P}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{NdG}\} \quad \text{(I)}$$
- 35 - 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,
- Cp désignant un groupe cyclopentadiényle de formule C_5H_4 ,
- 5 - Flu désignant un groupe fluorényle de formule C_{13}H_8 ,
- P étant un groupe pontant les deux groupes Cp et Flu, et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

10 18. Procédé selon la revendication 17 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.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 18 dans lequel G désigne un atome de chlore ou le groupe de formule (II)

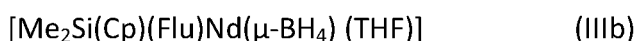
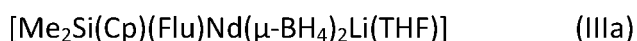


dans laquelle

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

25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19 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.

30 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20 dans lequel le métallocène est le borohydrure de diméthylsilyl cyclopentadiényle fluorényle de néodyme de formule (IIIa) ou (IIIb) :



35

Cp représentant le groupe C_5H_4 , Flu représentant le groupe C_{13}H_8 .

22. Composition de caoutchouc à base d'une charge renforçante, d'un système de réticulation et d'un terpolymère défini à la revendication 16.

5 23. Article semi-fini qui comprend une composition de caoutchouc définie à la revendication 22.

24. Pneumatique qui comprend une composition définie à la revendication 22 ou un article semi-fini défini à la revendication 23.

10



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 832865
FR 1662195

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 1 777 240 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 25 avril 2007 (2007-04-25) * revendications 1-11; tableaux 1-4 * -----	1-24	C08F210/02 C08F212/08 C08F236/06 C08F236/08 C08F236/10
A	FR 2 858 817 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA [FR]) 18 février 2005 (2005-02-18) * revendications 1-24; exemples 1-9 * -----	1-24	C08F4/52 C08F4/44 C08L55/00 B60C1/00
A	FR 2 893 030 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TOTAL PETROCHEMICALS) 11 mai 2007 (2007-05-11) * revendications 1-2 * -----	1-24	
A	DATABASE WPI Week 201162 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-L74669 XP002772752, & WO 2011/111656 A1 (RIKEN KK) 15 septembre 2011 (2011-09-15) * abrégé * -----	1-24	
A	CHRISTOPHE BOISSON ET AL: "Advances and Limits in Copolymerization of Olefins with Conjugated Dienes", MACROMOLECULAR SYMPOSIA., vol. 226, no. 1, 1 mai 2005 (2005-05-01), pages 17-24, XP55280170, DE ISSN: 1022-1360, DOI: 10.1002/masy.200550802 * le document en entier * -----	1-24	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 août 2017		Höfler, Thomas	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1662195 FA 832865**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-08-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1777240 A1	25-04-2007	EP 1777240 A1	25-04-2007
		WO 2007048760 A1	03-05-2007

FR 2858817 A1	18-02-2005	BR PI0413457 A	17-10-2006
		CN 1835978 A	20-09-2006
		EP 1656400 A1	17-05-2006
		FR 2858817 A1	18-02-2005
		JP 5329040 B2	30-10-2013
		JP 2007501881 A	01-02-2007
		KR 20060088100 A	03-08-2006
		KR 20120082478 A	23-07-2012
		MX PA06001656 A	11-08-2006
		US 2006160969 A1	20-07-2006
		US 2009270578 A1	29-10-2009
		WO 2005028526 A1	31-03-2005

FR 2893030 A1	11-05-2007	AUCUN	

WO 2011111656 A1	15-09-2011	AUCUN	
