

WO 2018/020123 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2018/020123 A1

(43) Date de la publication internationale
01 février 2018 (01.02.2018)

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 17/00 (2006.01) *C08F 4/54* (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)

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/FR2017/052040

(22) Date de dépôt international :
24 juillet 2017 (24.07.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
16/57102 25 juillet 2016 (25.07.2016) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12, Cours Sablons, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : LAFQUIERE, Vincent ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). THUILLIEZ, Julien ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

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

(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))

(54) Title: PREFORMED CATALYTIC SYSTEM COMPRISING A RARE-EARTH METALLOCENE

(54) Titre : SYSTEME CATALYTIQUE PREFORME COMPRENANT UN METALLOCENE DE TERRE RARE

(57) Abstract: The present invention relates to a catalytic system made of at least isoprene as a preforming monomer, a metallocene of formula $\{P(Cp^1)(Cp^2)Y\}$, an organometallic compound as a co-catalyst, Y designating a group comprising a rare-earth metal atom, Cp¹ and Cp², identical or different, being selected from the group made up of the fluorenyl groups, the cyclopentadienyl groups and the indenyl groups, the groups being optionally substituted, P being a group bridging the two groups Cp¹ and Cp², and comprising a silicon or carbon atom. Such a catalytic system has improved stability of the catalytic activity over time, in particular during storage.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un système catalytique à base au moins d'isoprène à titre de monomère de préformation, d'un métallocène de formule $\{P(Cp^1)(Cp^2)Y\}$, d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur, Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare, Cp¹ et Cp², identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués, P étant un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp², et comprenant un atome de silicium ou de carbone. Un tel système catalytique est soluble et présente une stabilité de l'activité catalytique accrue dans le temps, notamment au stockage.

Système catalytique préformé comprenant un métallocène de terre rare

La présente invention concerne un système catalytique préformé à base de métallocènes de

5 terre rare, notamment utilisable dans la polymérisation des monomères tels que les diènes conjugués, l'éthylène, les α -monooléfines et leurs mélanges. L'invention porte également sur un procédé de préparation dudit système catalytique, ainsi que son utilisation dans la synthèse de polymères.

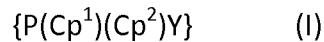
10 Les systèmes catalytiques à base de métallocènes de terre rare sont connus : ils sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1 092 731, WO 2004035639 et WO 2007054224 au nom des Demandeur·ses pour être utilisés dans la polymérisation de monomères tels que les diènes conjugués, l'éthylène et les α -monooléfines. Ils sont le produit de réaction d'un métallocène de lanthanide et d'un co-catalyseur dans un solvant hydrocarboné. Ces systèmes catalytiques, ainsi formés, ont l'inconvénient de voir leur activité catalytique diminuer au stockage. Pour garantir les spécifications du polymère à synthétiser, il est alors nécessaire dans le procédé de polymérisation de compenser les fluctuations de l'activité catalytique du système catalytique qui résultent de son stockage. Cette compensation passe par le réajustement des paramètres du procédé de polymérisation tels que les quantités respectives des monomères et du système catalytique. Il s'en suit qu'une phase de réglage des paramètres du procédé de polymérisation et une phase de mise en stabilité de l'outil de polymérisation sont requises avant que l'outil ne soit en mesure de produire le polymère en spécification. Ces phases de réglage et de mise en stabilité ont pour effet de diminuer la productivité de l'outil de production et de complexifier sa conduite.

Pourtant, certains de ces systèmes catalytiques sont d'intérêt dans la mesure où ils permettent d'accéder à des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène de microstructure originale, du fait de la formation de motifs cycliques dans la chaîne copolymère, 30 copolymères d'intérêt pour être utilisés dans des formulations de caoutchouc pour l'application pneumatique, tels que décrits dans la demande de brevet WO 2014114607 au nom des Demandeur·ses. Il est donc d'intérêt de trouver une solution pour améliorer la stabilité dans le temps de l'activité catalytique de ces systèmes catalytiques, notamment la stabilité au stockage.

35 Les Demandeur·ses, poursuivant leurs efforts, ont découvert un système catalytique à base d'un métallocène de terre rare présentant une stabilité de l'activité catalytique améliorée au stockage, ce qui permet de résoudre les problèmes rencontrés mentionnés précédemment. Le système catalytique selon l'invention a la particularité d'être un système catalytique de 40 type « préformé ».

Ainsi, un premier objet de l'invention est un système catalytique à base au moins :

- d'isoprène à titre de monomère de préformation
- d'un métallocène de formule (I)
- 5 - d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur,



- Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- 10 - Cp¹ et Cp², identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- P étant un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp², et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

15

L'invention concerne aussi un procédé pour préparer le système catalytique conforme à l'invention.

20 L'invention porte également sur un procédé de préparation d'un polymère qui comprend la polymérisation d'un monomère en présence du système catalytique conforme à l'invention.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

25 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).

30

Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants du système catalytique, 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.

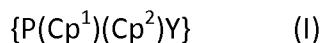
35 Dans la présente demande, on entend par métallocène un complexe organométallique dont le métal, en l'espèce l'atome de terre rare, est lié à une molécule de ligand constitué de deux groupes Cp¹ et Cp² reliés entre eux par un pont P. Ces groupes Cp¹ et Cp², identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, ces groupes pouvant être substitués ou non substitués. 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 système catalytique conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être un catalyseur préformé à partir d'isoprène. Autrement dit, le monomère de préformation utile aux besoins de l'invention est l'isoprène.

5

Le monomère de préformation est utilisé de préférence selon un rapport molaire (monomère de préformation / métallocène) allant de 5 à 1000, préférentiellement de 10 à 500.

10 Selon l'invention, le métallocène utilisé comme constituant de base dans le système catalytique conforme à l'invention répond à la formule (I)



dans laquelle

- Y désigne un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- Cp¹ et Cp², identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
- P est un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp², et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

20

A titre de groupes cyclopentadiényles, fluorényles et indényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone ou encore par des radicaux trialkylsilyles tels que SiMe₃. Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes que

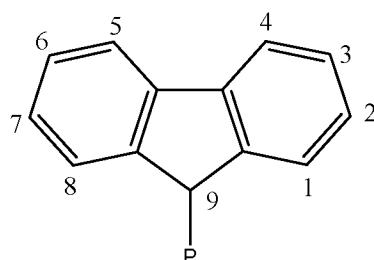
25

sont les cyclopentadiènes, les fluorènes et indènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

30

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

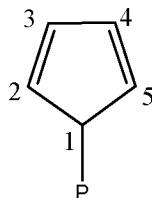
35



40

A titre de groupes cyclopentadiényles substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiényle. La position 2 (ou 5) désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

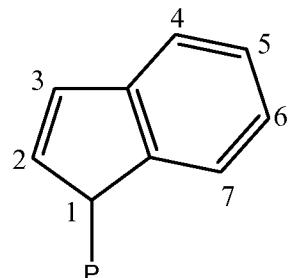
5



10

A titre de groupes indényles substitués, on peut citer particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le 2-méthylindényle, le 2-phénylindényle. La position 2 désigne la position de l'atome de carbone qui est adjacent à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P, comme cela est représenté dans le schéma ci-après.

15

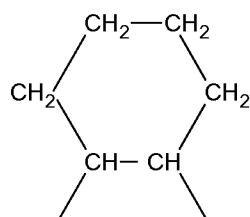


20

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, Cp¹ et Cp² sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈.

25 Le système catalytique selon ce mode de réalisation préférentiel a la particularité de conduire à des copolymères de butadiène et d'éthylène qui comprennent en plus des unités monomères éthylène et des unités butadiène des unités cycliques 1,2-cyclohexane de formule suivante :

30



35

Avantageusement, Cp¹ et Cp² sont identiques et représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈, représenté par le symbole Flu.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le symbole Y représente le groupe Met-G, avec Met désignant un atome de métal qui est une terre rare et avec 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. Avantageusement, G 5 désigne le chlore ou le groupe de formule (II) :



dans laquelle

- L représente un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le 10 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.

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

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le métal du métallocène utile au besoin de l'invention, en l'espèce la terre rare, est de préférence un lanthanide dont le 20 numéro atomique va de 57 à 71, de manière plus préférentielle le néodyme, Nd.

Le pont P reliant les groupes Cp^1 et Cp^2 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 25 préférence un méthyle. Dans la formule ZR^1R^2 , Z désigne avantageusement un atome de silicium, Si.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le métallocène est le borohydrure de diméthylsilyl bis-fluorényle néodyme de formule (III) :



dans laquelle Flu représente le groupe C_{13}H_8 .

35 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 connu un composé organométallique. Peuvent convenir les composés organométalliques capables 40 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 5 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.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le co-catalyseur 10 est un composé organométallique comportant un groupe alkyle lié à l'atome de métal. 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 15 le butyloctylmagnésium et le chlorure de butylmagnésium. Le co-catalyseur est avantageusement le butyloctylmagnésium.

Le co-catalyseur est utilisé selon un rapport molaire (co-catalyseur / métal du métallocène) allant de préférence de 0,5 à 20, de manière plus préférentielle de 1 à 10.

20 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le système catalytique comprend de préférence un solvant hydrocarboné. Le système catalytique peut se présenter sous la forme d'une solution lorsqu'il est en présence d'un solvant hydrocarboné. Le solvant hydrocarboné peut être aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le 25 toluène. Le solvant hydrocarboné est de préférence aliphatique, de manière plus préférentielle le méthylcyclohexane. Généralement, le système catalytique est stocké sous la forme d'une solution dans le solvant hydrocarboné avant d'être utilisé en polymérisation. On peut parler alors de solution catalytique qui comprend le système catalytique et le solvant hydrocarboné.

30 Lorsque le système catalytique est en solution, sa concentration est définie par la teneur en métal de métallocène dans la solution. La concentration en métal de métallocène a une valeur allant préférentiellement de 0,0001 à 0,08 mol/l, plus préférentiellement de 0,001 à 0,05 mol/l.

35 Un autre objet de l'invention est la préparation du système catalytique décrit ci-dessus.

Le procédé de préparation du système catalytique conforme à l'invention comprend les étapes a) et b) suivantes :

- 40 - a) faire réagir dans un solvant hydrocarboné le co-catalyseur et le métallocène,
- b) faire réagir le monomère de préformation au produit de réaction de l'étape a).

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 5 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 1 092 731, WO 2007054223 et WO 2007054224, notamment par réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel 10 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 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.

15

L'étape a) correspond à l'étape d'activation, communément aussi appelée alkylation, du métallocène par le co-catalyseur ; l'étape b) correspond à l'étape de préformation du système catalytique.

20

Le solvant hydrocarboné utilisé dans la préparation du système catalytique est généralement un solvant hydrocarboné aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène. Le plus souvent, il est identique au solvant de la solution catalytique définie précédemment. En effet, le solvant hydrocarboné utilisé dans la préparation du système catalytique est, de préférence, aussi le solvant de la solution catalytique.

25

Dans l'étape a), au solvant hydrocarboné est ajouté généralement le co-catalyseur, puis le métallocène. L'étape a) a généralement lieu à une température allant de 20 à 80°C. Le temps de réaction de l'étape a) est compris de préférence entre 5 et 60 minutes, plus préférentiellement varie de 10 à 20 minutes.

30

L'étape b) est réalisée généralement à une température allant de 40 à 150°C, préférentiellement de 40 à 90°C. Le temps de réaction de l'étape b) varie typiquement de 0,5 heure à 24 heures, préférentiellement de 1h à 12 h. Dans l'étape b), on ajoute le monomère de préformation au produit de réaction de l'étape a).

35

L'étape b) peut être suivie d'une étape c) de dégazage pour éliminer le monomère de préformation qui n'aurait pas réagi au cours de l'étape b).

40

Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse a lieu dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte aussi bien pour l'étape a) que pour l'étape b) et le cas échéant l'étape c). Typiquement, les réactions sont conduites à partir de

solvants et de monomères anhydres sous azote ou argon anhydre. Les étapes a), b) et c) sont conduites généralement sous agitation.

Avant d'être utilisé par exemple en polymérisation, le système catalytique ainsi obtenu en 5 solution peut être stocké sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou argon, notamment à une température allant de -20°C à la température ambiante (23°C).

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un polymère qui comprend la polymérisation d'un monomère M en présence du système catalytique conforme à 10 l'invention. Le monomère M est à distinguer du monomère de préformation utilisé dans la préparation du système catalytique dans l'étape b) : le monomère M peut être ou ne pas être identique au monomère utilisé dans l'étape b). Le monomère M est de préférence choisi dans le groupe des monomères constitués par les diènes conjugués, l'éthylène, les α-monooléfines et leurs mélanges. A titre de diènes conjugués conviennent tout 15 particulièrement les 1,3-diènes ayant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène. De manière plus préférentielle, le monomère M est un 1,3-diène ayant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, notamment le 1,3-butadiène ou l'isoprène, ou bien un mélange de 1,3-butadiène et d'éthylène.

20 Selon la microstructure et la longueur des chaînes polymères préparées par le procédé conforme à l'invention, le polymère peut être un élastomère.

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 25 titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Le monomère M peut être introduit 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 le monomère M. Alternativement, le monomère M et le système catalytique peuvent être introduits 30 simultanément dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation, notamment dans le cas d'une polymérisation en continu.

La polymérisation est conduite typiquement dans des conditions anhydres et en l'absence 35 d'oxygène, en présence éventuelle d'un gaz inerte. La température de polymérisation varie généralement dans un domaine allant de 40 à 150°C, préférentiellement de 40 à 120°C. Elle est ajustée selon le monomère M à polymériser.

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

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.

5

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II.1-Caractérisation des polymères par chromatographie à exclusion de taille (SEC) :

10 a) Principe de la mesure:

La chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography) permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

15 Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

20 b) Préparation du polymère:

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans du (tétrahydrofurane + 0.1% en volume d'eau distillée) à une concentration d'environ 1 g/l. Puis la solution est filtrée sur un filtre de porosité 0.45µm avant injection.

25 c) Analyse SEC:

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, 30 de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ».

Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS EMPOWER».

35 Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

II.2-Préparation de systèmes catalytiques conformes à l'invention : exemple 1 à 9

40 Les systèmes catalytiques C1-C9 conformes à l'invention sont préparés selon le mode opératoire suivant.

Dans un réacteur contenant le solvant hydrocarboné méthylcyclohexane (MCH) ou toluène (Tol), on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[Me_2Si(Flu)_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]$ dans les teneurs indiquées dans le tableau I. La durée d'activation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. (étape a)). Ensuite, 5 le monomère de préformation, l'isoprène, est introduit dans le réacteur dans les proportions indiquées dans le tableau I. La réaction de préformation se déroule à une température indiquée dans le tableau I, pendant une durée également indiquée dans le tableau I. A l'issue de l'étape b), Le métallocène peut être préparé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO 2007054224.

10

II.3-Préparation de systèmes catalytiques non conformes à l'invention : exemples 10 à 12

Le système catalytique CE1-1 non conforme à l'invention est préparé selon le procédé divulgué dans la demande de brevet WO 2007054224 et décrit ci-après :

Dans un réacteur contenant du toluène (Tol), on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[Me_2Si(Flu)_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]$ dans les teneurs indiquées dans le tableau II. La durée d'activation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. Ses conditions de préparation figurent dans le tableau II.

20

Le système catalytique CE1-2 non conforme à l'invention est préparé de façon similaire au système catalytique CE1-1 à l'exception du solvant qui est du méthylcyclohexane.

Le système catalytique CE1-3 non conforme à l'invention est préparé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur contenant le solvant hydrocarboné méthylcyclohexane (MCH), on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) puis le métallocène $[Me_2Si(Flu)_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]$ dans les teneurs indiquées dans le tableau II. La durée d'activation est de 1h, la température de réaction est de 60 °C.

30

Les systèmes catalytiques CE1-1, CE1-2 et CE1-3 ne sont pas conformes à l'invention en raison de l'absence de l'étape de préformation (étape b)) Ce sont des systèmes catalytiques connus de l'état de la technique, notamment de la demande de brevet WO 2007054224. Les systèmes catalytiques CE1-1, CE1-2 sont formés « *in situ* » : autrement dit la réaction 35 d'activation a lieu directement dans le solvant qui va tenir lieu de solvant de polymérisation, les monomères à polymériser sont alors ajoutés au solvant de polymérisation contenant le système catalytique formé *in-situ*. Pour CE1-3, les constituants du système catalytique CE1-3 sont mélangés en présence d'un solvant dans lequel a lieu la réaction d'activation pour former une solution catalytique à 0.01 mol/L en métallocène, c'est cette solution catalytique 40 qui est ajoutée au solvant de polymérisation. Cette solution catalytique ne contient pas de monomères de préformation.

II.4-Conditions de stockage des systèmes catalytiques :

5 Sauf indication contraire, les systèmes catalytiques C1 à C9 conformes à l'invention sont stockés immédiatement après leur préparation dans des bouteilles fermées hermétiquement sous atmosphère d'azote à -20°C.

Pour l'étude de la stabilité de l'activité catalytique au stockage d'un système catalytique conforme à l'invention, des bouteilles fermées hermétiquement sous azote contenant les 10 systèmes catalytique C1, C4 et C5 sont aussi stockées à 23°C.

Les systèmes catalytiques CE1-1 et CE1-2 non conformes à l'invention ne sont pas stockés et sont utilisés immédiatement pour la synthèse de polymère pour déterminer leur activité catalytique.

15

Le système catalytique CE1-3 non conforme à l'invention, s'il n'est pas utilisé de suite dans la synthèse de polymère, est stocké immédiatement après sa préparation dans des bouteilles fermées hermétiquement sous atmosphère d'azote à 23°C.

20

II.5-Stabilité de l'activité catalytique des systèmes catalytiques:

Les systèmes catalytiques C1, C4, C5 et CE1-3 sont utilisés en polymérisation sans avoir été stockés après leur synthèse ou après avoir été stockés à température ambiante (23°C) 25 pendant des durées variables. Les activités catalytiques des systèmes catalytiques C1, C4, C5 et CE1-3 sont déterminées, selon qu'ils ont été stockés ou pas, dans les conditions de polymérisation décrites ci-après.

La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression initiale de 4 bars dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de solvant de polymérisation, le méthylcyclohexane, le 30 système catalytique (47 µmol de métal Néodyme) et les monomères, les monomères 1,3-butadiène et l'éthylène étant introduits sous la forme d'un mélange gazeux contenant 20% molaire de 1,3-butadiène. Tous les essais ont été réalisés avec une teneur totale en BOMAG de 5 équivalents molaires par rapport au Néodyme, ce qui a conduit pour certains essais à 35 un ajout supplémentaire de BOMAG dans le réacteur en même temps que le système catalytique. 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. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de copolymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

40

Les résultats d'activité catalytique selon le temps et la température de stockage du système catalytique en solution figurent dans le tableau III.

Il est observé que les activités catalytiques des systèmes catalytiques C1, C4 et C5, préformés avec de l'isoprène, sont similaires avant ou après stockage d'au moins 20 jours. En revanche, on observe que le système catalytique CE1-3 non conforme à l'invention ne présente pas une activité catalytique aussi stable au stockage à 23°C que les systèmes catalytiques conformes à l'invention. En effet, le système catalytique CE1-3 présente une déchéance en activité catalytique de plus de 20% après seulement 10 jours de stockage à 23°C.

Le maintien de l'activité catalytique sur une longue période permet d'utiliser un seul et même lot de fabrication d'un système catalytique conforme à l'invention sur cette même période sans avoir à procéder à des phases de réajustement des paramètres de procédé de polymérisation et de remise en stabilité de l'outil de polymérisation au cours de cette période, tout en garantissant les spécifications du polymère à synthétiser.

La comparaison des différents exemples respectifs montrent que le stockage de chacun des systèmes catalytiques n'a pas d'impact sur les valeurs de masses moyennes en nombre (Mn) ou l'indice de polymolécularité (Ip) des copolymères ainsi synthétisés (tableau III).

II.6-Comparaison de l'activité catalytique des systèmes catalytiques conformes à l'invention à celle des systèmes catalytiques de l'état de la technique :

Les systèmes catalytiques conformes à l'invention et les systèmes catalytiques non conformes à l'invention sont utilisés chacun dans la polymérisation d'un mélange d'éthylène et de 1,3-butadiène selon le mode opératoire décrit-ci après. La polymérisation est conduite à 80°C et à une pression initiale de 4 bars dans un réacteur en verre de 500 ml contenant 300 ml de solvant de polymérisation, le méthylcyclohexane ou le toluène, le système catalytique (47 µmol de métal Néodyme) et les monomères, les monomères 1,3-butadiène et l'éthylène étant introduits sous la forme d'un mélange gazeux contenant 20% molaire de 1,3-butadiène. Tous les essais ont été réalisés avec une teneur totale en BOMAG de 5 équivalents molaires par rapport au Néodyme, ce qui a conduit pour certains essais à un ajout supplémentaire de BOMAG dans le réacteur en même temps que le système catalytique. 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. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de copolymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

Les activités catalytiques moyennes calculées pour chacun des systèmes catalytiques figurent dans les tableaux III et IV.

Les exemples 15 à 20 et P1 à P6 sont conformes à l'invention car ils mettent en œuvre un système catalytique conforme à l'invention (C1 à C9).

Les exemples 13 et 14 et P7 à P9 ne sont pas conformes à l'invention car ils mettent en œuvre un système catalytique de l'état de la technique (CE1-1, CE1-2 et CE1-3).

Il est à noter que pour un solvant hydrocarboné de polymérisation donné, le méthylcyclohexane, l'activité catalytique des systèmes catalytiques C1 à C8 est au moins égale voire supérieure à celle du système catalytique de l'état de la technique (CE1-1 ou CE1-2). En effet, l'activité catalytique des systèmes catalytiques conformes à l'invention déterminée dans les exemples P1 à P5 et les exemples 15, 17, 19 est jusqu'à 50% plus importante que celle du système catalytique non conforme CE1-2 déterminée dans l'exemple P8.

15

Enfin, les systèmes catalytiques conformes à l'invention peuvent être synthétisés aussi bien en solvant aromatique (toluène, exemples 9) qu'en solvant aliphatique (méthylcyclohexane, exemple 1) sans que ne soit affectée leur activité catalytique. En effet, l'activité catalytique de C9 (exemple P6) est comparable à celle de C1 synthétisé dans un solvant hydrocarboné aliphatique, le méthylcyclohexane (exemple 15).

20

Tableau I

Exemple	Métallocène (mol/L)	Co-catalyseur (mol/L)	Solvant hydrocarboné	Durée de préformation (h)	Température de préformation (°C)	Ratio molaire monomère/métal Nd	Système catalytique
Ex 1	0,02	0,044	MCH	5	80	90	C1
Ex 2	0,02	0,044	MCH	5	40	90	C2
Ex 3	0,01	0,022	MCH	5	40	90	C3
Ex 4	0,005	0,011	MCH	5	40	90	C4
Ex 5	0,05	0,11	MCH	1	80	60	C5
Ex 6	0,005	0,005	MCH	1	80	60	C6
Ex 7	0,02	0,044	MCH	1	80	90	C7
Ex 8	0,001	0,0022	MCH	1	80	30	C8
Ex 9	0,02	0,044	TOL	5	80	90	C9

Tableau II

Exemples	Métallocène (mol/L)	Co-catalyseur (mol/L)	Solvant hydrocarboné	Durée d'activation (min)	Température d'activation (°C)	Solvant polymérisation	Système catalytique
Ex 10	0,0001	0,0008	Toluène	10	20	Toluène	CE1-1
Ex 11	0,0001	0,0008	MCH	10	20	MCH	CE1-2
Ex 12	0,01	0,022	MCH	60	60	MCH	CE1-3

Tableau III

Exemples	Système catalytique	Durée stockage (jours)	Température stockage (°C)	Solvant polymérisation	Activité (kg/mol.h)	Mn (g/mol)	I _p
Ex 13	CE1-3	0	-	MCH	141	54602	1,4
Ex 14	CE1-3	10	23	MCH	109	55376	1,5
Ex 15	C1	0	-	MCH	209	47041	1,3
Ex 16	C1	43	23	MCH	177	55025	1,3
Ex 17	C4	0	-	MCH	181	40083	1,3
Ex 18	C4	23	23	MCH	181	40970	1,3
Ex 19	C5	0	-	MCH	145	51825	1,3
Ex 20	C5	22	23	MCH	155	57914	1,3

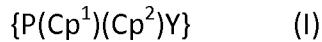
Tableau IV

Exemples	Système catalytique	Solvant polymérisation	Activité (kg/mol.h)
P1	C2	MCH	215
P2	C3	MCH	216
P3	C6	MCH	194
P4	C7	MCH	172
P5	C8	MCH	186
P6	C9	MCH	190
P7	CE1-1	MCH	159
P8	CE1-2	MCH	135
P9	CE1-3	MCH	109

Revendications

1. Système catalytique à base au moins :

- 5 • d'isoprène à titre de monomère de préformation,
• d'un métallocène de formule (I),
• d'un composé organométallique à titre de co-catalyseur,



10

- Y désignant un groupe comportant un atome de métal qui est une terre rare,
- Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes cyclopentadiényles et les groupes indényles, les groupes étant substitués ou non substitués,
15 - P étant un groupe portant les deux groupes Cp^1 et Cp^2 , et comprenant un atome de silicium ou de carbone.

2. Système catalytique selon la revendication 1 dans lequel le co-catalyseur est un organomagnésien, de préférence un diorganomagnésien.

20

3. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le co-catalyseur est un composé organométallique comportant un groupe alkyle lié à l'atome de métal.

25

4. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le co-catalyseur est un dialkylmagnésien ou un halogénure d'alkylmagnésien, préférentiellement le butyloctylmagnésium ou le chlorure de butylmagnésium, plus préférentiellement le butyloctylmagnésium.

30

5. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel Cp^1 et Cp^2 sont identiques et sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$.

35

6. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel Cp^1 et Cp^2 représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$.

40

7. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le symbole Y représente le groupe Met-G, avec Met désignant un atome de métal qui est une terre rare et 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.

8. Système catalytique selon la revendication 7 dans lequel G désigne le chlore ou le groupe de formule (II)



5 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,
- 10 - x, nombre entier ou non, est égal ou supérieur à 0,
- y, nombre entier, est égal ou supérieur à 0.

9. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la terre rare est un lanthanide dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

15

10. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la terre rare est le néodyme, Nd.

20

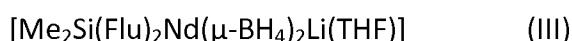
11. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le pont P répond à la formule ZR^1R^2 , Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R¹ et R², identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle.

25

12. Système catalytique selon la revendication 11 dans lequel Z est Si.

25

13. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel le métallocène est le borohydrure de diméthylsilyl bis-fluorényle néodyme de formule (III) :



30

Flu représentant le groupe C₁₃H₈.

35

14. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel le rapport molaire du monomère de préformation sur le métal du métallocène a une valeur allant de 5 à 1000, préférentiellement de 10 à 500.

40

15. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel le rapport molaire de co-catalyseur sur le métal du métallocène a une valeur allant de 0,5 à 20, préférentiellement de 1 à 10.

16. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, lequel système catalytique comprend un solvant hydrocarboné, de préférence est en solution dans ledit solvant hydrocarboné.

5 17. Système catalytique selon la revendication 16 dans lequel le solvant hydrocarboné est aromatique ou aliphatique, de préférence aliphatique, de manière plus préférentielle le méthylcyclohexane.

10 18. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 16 à 17 dans lequel la concentration molaire en métal du métallocène dans la solution catalytique a une valeur allant de 0,0001 à 0,08 mol/l, préférentiellement de 0,001 à 0,05 mol/l.

19. Procédé de préparation d'un système catalytique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18 qui comprend les étapes a) et b) suivantes :

- 15 - a) faire réagir dans un solvant hydrocarboné le co-catalyseur et le métallocène,
- b) faire réagir le monomère de préformation au produit de réaction de l'étape a).

20 20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel l'étape a) a lieu à une température allant de 20 à 80°C, et l'étape b) est réalisée à une température allant de 40 à 150°C, préférentiellement de 40 à 90°C.

25 21. Procédé de préparation d'un polymère qui comprend la polymérisation d'un monomère M en présence d'un système catalytique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18.

22. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le monomère M est choisi dans le groupe des monomères constitués par les diènes conjugués, l'éthylène, les α -monooléfines et leurs mélanges.

30 23. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le monomère M est un 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange.

24. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le monomère M est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-butadiène et d'éthylène.

35 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 dans lequel le polymère est un élastomère.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/052040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C07F17/00	C07F5/00	C08F4/54	C08F10/02
	ADD.			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2013/014383 A1 (UNIV LILLE 1 SCIENCES & TECHNOLOGIES [FR]; CHENAL THOMAS [FR]; MORTREU) 31 January 2013 (2013-01-31) the whole document</p> <p>-----</p>	1-25



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

31 October 2017

08/11/2017

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

Authorized officer

Diederens, Jeroen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/052040

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013014383	A1 31-01-2013	EP 2734554 A1 FR 2978152 A1 US 2014200313 A1 WO 2013014383 A1	28-05-2014 25-01-2013 17-07-2014 31-01-2013
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052040

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C07F17/00 C07F5/00 C08F4/54 C08F10/02
 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)
C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2013/014383 A1 (UNIV LILLE 1 SCIENCES & TECHNOLOGIES [FR]; CHENAL THOMAS [FR]; MORTREU) 31 janvier 2013 (2013-01-31) Le document en entier -----	1-25

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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
31 octobre 2017	08/11/2017

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

Fonctionnaire autorisé

Diederden, Jeroen

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052040

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013014383 A1	31-01-2013	EP 2734554 A1 FR 2978152 A1 US 2014200313 A1 WO 2013014383 A1	28-05-2014 25-01-2013 17-07-2014 31-01-2013
<hr/>			