

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
10 avril 2025 (10.04.2025)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/073680 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 4/54 (2006.01) C08F 8/10 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01) C08F 236/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/077574

(22) Date de dépôt international :

01 octobre 2024 (01.10.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2310650 05 octobre 2023 (05.10.2023) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 Place des Carnes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 Rue Michel-Ange, 75794 PARIS CEDEX 16 (FR). **ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE PHYSIQUE ELECTRONIQUE DE LYON** [FR/FR] ; 43 Boulevard du 11 novembre 1918, BP 82077, 69616 VILLEURBANNE Cedex (FR). **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1** [FR/FR] ; 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : **NGO, Robert** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carnes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **DESGRANGES, Ariane** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carnes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **JEAN-BAPTISTE-DIT-**

DOMINIQUE, François ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carnes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **BOISSON, Christophe** ; 303 bis rue de l'Eglise, 01390 Tramoyes (FR). **D'AGOSTO, Franck** ; 2C rue de la Révolère, 69740 Genas (FR).

(74) Mandataire : **GANDON-PAIN, Sylvie** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carnes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

(54) Title: CATALYTIC SYSTEM COMPRISING A METALLOCENE FOR THE SYNTHESIS OF POLYETHYLENE AND ETHYLENE AND 1,3-DIENE COPOLYMER

(54) Titre : SYSTÈME CATALYTIQUE COMPRENANT UN MÉTALLOCÈNE POUR LA SYNTHÈSE DE POLYÉTHYLÈNE ET DE COPOLYMÈRE D'ÉTHYLÈNE ET DE 1,3-DIÈNE

(57) Abstract: The invention relates to a catalytic system based at least on a borohydrido-neodymocene, a dialkyl zinc compound and an organomagnesium halide of formula RB-Mg-X in which RB comprises a benzene ring of which two carbon atoms are substituted, one of the two being substituted by a methyl, an ethyl or an isopropyl or forming a ring with the carbon atom which is its closest neighbour, the second carbon atom being substituted by a methyl, an ethyl or an isopropyl, the magnesium atom being in the ortho position in relation to each of said two carbon atoms, and X is a halogen atom. The catalytic system can be used both in the homopolymerization of ethylene and in the copolymerization of ethylene and a 1,3-diene.

(57) Abrégé : L'invention concerne un système catalytique à base au moins d'un néodymocène de borohydrure, d'un dialkylzincique et d'un halogénure d'organomagnésien de formule RB-Mg- X dans laquelle RB comprend un noyau benzénique dont deux atomes de carbone sont substitués, l'un des deux est substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle ou forme un cycle avec l'atome de carbone qui est son plus proche voisin, le deuxième atome de carbone étant substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle, l'atome de magnésium étant en position ortho par rapport à chacun desdits deux atomes de carbone, et X est un atome d'halogène. Le système catalytique est utilisable aussi bien dans l'homopolymérisation de l'éthylène que dans la copolymérisation de l'éthylène et d'un 1,3-diène.

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))*
- *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

Système catalytique comprenant un métallocène pour la synthèse de polyéthylène et de copolymère d'éthylène et de 1,3-diène.

Le domaine de la présente invention est celui des systèmes catalytiques utilisables dans la
5 préparation de polyéthylène et de copolymère d'éthylène et de 1,3-diène, en particulier de polyéthylène et de copolymère d'éthylène et de 1,3-diène portant une fonction cétone.

Les polymères fortement saturés que sont les polyéthylènes et les copolymères diéniques
riches en unité éthylène sont essentiellement hydrocarbonés et présentent peu d'affinité
avec des matériaux polaires, ce qui a pour conséquence de restreindre le domaine
10 d'application de ces polymères hydrocarbonés fortement saturés. Dans le but d'améliorer cette affinité, l'introduction d'une seule ou plusieurs fonctions cétone a été décrite dans le cas des polyéthylènes. Par exemple, la synthèse de copolymère d'éthylène et de monoxyde de carbone est largement décrite, mais le procédé de synthèse ne s'applique pas aux copolymères d'éthylène et d'une α -oléfine telle qu'un 1,3-diène ou un mélange d'un 1,3-
15 diène et d'un composé vinylaromatique. Par ailleurs, le procédé de synthèse ne conduit pas sélectivement à l'introduction d'une fonction cétone en extrémité de chaîne. L'introduction d'une seule fonction cétone en extrémité de chaîne d'un polyéthylène est également décrite. Par exemple, le document Polymer Science, Ser. B, Vol. 46, Nos. 9-10, 2004, 308-311 décrit la réaction de l'oxyde nitreux et d'un polyéthylène qui porte en extrémité de chaîne
20 un groupe vinyle. L'introduction de la fonction cétone à l'extrémité de chaîne du polyéthylène résulte de la réaction d'oxydation de la double liaison du groupe vinyle par l'oxyde nitreux. Dès lors, il apparaît que le procédé de synthèse n'est pas applicable à la fonctionnalisation sélective en extrémité de chaîne des copolymères d'éthylène et d'un 1,3-diène qui contiennent des doubles liaisons aussi en dehors des extrémités de chaîne.

Les Demanderesses ont décrit par exemple dans les documents WO 2007054223 et
WO 2007054224 des systèmes catalytiques contenant un métallocène de néodyme et un organomagnésien pour la synthèse de copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène.
L'organomagnésien est utilisé dans le système catalytique à titre de co-catalyseur pour
activer le métallocène vis-à-vis de la polymérisation. Les systèmes catalytiques sont aussi
30 bien utiles dans la synthèse de polyéthylène que de copolymères d'éthylène et de 1,3-diène. Les Demanderesses ont aussi décrit dans le document WO 2021123589 des variantes de ces systèmes catalytiques dans lesquels l'organomagnésien est un composé de formule $R^B\text{-Mg-}R^A$, R^A étant un alkyle, un cycloalkyle ou un benzyle, substitué ou non, R^B comprenant un noyau benzénique dont deux atomes de carbone sont substitués, l'un des deux est substitué
35 par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle ou forme un cycle avec l'atome de carbone qui est son plus proche voisin, le deuxième atome de carbone étant substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle, l'atome de magnésium étant en position ortho par rapport à chacun desdits deux atomes de carbone.

Les Demanderesses poursuivant leurs efforts ont mis au point un nouveau système
40 catalytique qui permet non seulement la synthèse de polyéthylènes et de copolymères contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène, mais aussi la synthèse sélective

de polymères qui portent une fonction cétone, lesquels polymères sont des polyéthylènes et des copolymères contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène. L'introduction de la fonction cétone est mise en œuvre par réaction d'un halogénure d'acide avec les chaînes polymères préparées en présence du système catalytique conforme à l'invention.

- 5 Ainsi, un premier objet de l'invention est un système catalytique à base au moins :
 d'un métallocène de formule (Ia),
 d'un halogénure d'organomagnésien de formule (IIa),
 d'un dialkylzincique,

$$\{P(Cp^1)(Cp^2)Nd(BH_4)_{(1+y)}-L_N-N_x\} \quad (Ia)$$

 10 $R^B-Mg-X \quad (IIa)$
 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
 15 ou de carbone,
 Nd désignant l'atome de néodyme,
 L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,
 N représentant une molécule d'un éther,
 20 x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,
 y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0
 R^B comprenant un noyau benzénique dont deux atomes de carbone sont substitués, l'un des deux est substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle ou forme un cycle avec l'atome de carbone qui est son plus proche voisin, le deuxième atome de carbone étant
 25 substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle, l'atome de magnésium étant en position ortho par rapport à chacun desdits deux atomes de carbone
 X étant un atome d'halogène.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un polymère qui comprend la réaction de polymérisation de l'éthylène ou d'un mélange monomère contenant de
 30 l'éthylène et un 1,3-diène en présence d'un système catalytique conforme à l'invention, le cas échéant suivie d'une réaction de modification avec un halogénure d'acide.

Description détaillée

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
 35 intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. De la même
 40 manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un

procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage.

Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants du système catalytique ou composition catalytique, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la

5 réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux.

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 Cp^1 et Cp^2 reliés entre eux par un pont P. Ces groupes Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles, les groupes

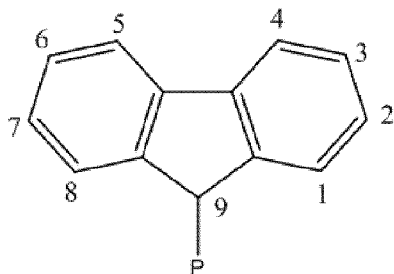
10 cyclopentadiényles et les groupes indényles, ces groupes pouvant être substitués ou non substitués.

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 $SiMe_3$. Le

15 choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes que sont les cyclopentadiènes, les fluorènes et indènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer ceux substitués en position 2,7, 3 ou 6, particulièrement le 2,7-ditertiobutyle-fluorényle, le 3,6-ditertiobutyle-fluorényle. Les

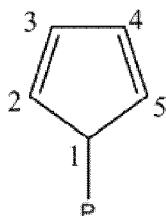
20 positions 2, 3, 6 et 7 désignent respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté dans le schéma ci-après, la position 9 correspondant à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P.



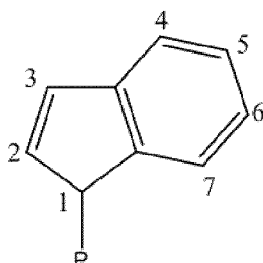
A titre de groupes cyclopentadiényles substitués, on peut citer ceux substitués aussi bien en position 2 (ou 5) qu'en position 3 (ou 4), particulièrement ceux substitués en position 2, plus particulièrement le groupe tétraméthylcyclopentadiényle. La position 2 (ou 5) désigne la

25 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.



- 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.



- De manière préférentielle, 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 $C_{13}H_8$. Avantagusement, Cp^1 et Cp^2 sont identiques et représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$, représenté par le symbole Flu.

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

- 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 préférence un méthyle. Dans la formule ZR^1R^2 , Z représente avantagusement un atome de silicium, Si.

- Le métallocène utile à la synthèse du système catalytique peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme cela est décrit par exemple dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223. Le métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223, notamment par réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un borohydrure de terre rare dans un solvant adapté, tel un éther, comme le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou tout autre solvant connu de l'homme de l'art. Après réaction, le métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de l'homme de l'art, telles que la filtration

ou la précipitation dans un second solvant. Le métallocène est au final séché et isolé sous forme solide.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le métallocène est de formule (III-1), (III-2), (III-3), (III-4) ou (III-5) :

- 5 [Me₂Si(Flu)₂Nd(μ-BH₄)₂Li(THF)] (III-1)
 [{Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)₂Li(THF)}₂] (III-2)
 [Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)(THF)] (III-3)
 [{Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)(THF)}₂] (III-4)
 [Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)] (III-5)

10 dans laquelle Flu représente le groupe C₁₃H₈.

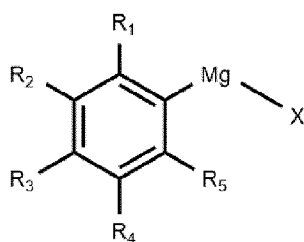
Le système catalytique a également pour constituant essentiel un halogénure d'un organomagnésien de formule (IIa)



15 R^B comprenant un noyau benzénique dont deux atomes de carbone sont substitués, l'un des deux est substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle ou forme un cycle avec l'atome de carbone qui est son plus proche voisin, le deuxième atome de carbone étant substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle, l'atome de magnésium étant en position ortho par rapport à chacun desdits deux atomes de carbone
 X étant un atome d'halogène. Dans la formule (IIa), X représente préférentiellement un
 20 atome de brome ou de chlore, plus préférentiellement un atome de brome.

L'organomagnésien de formule (IIa) est utilisé dans le système catalytique à titre de co-catalyseur. De préférence, les deux substituants desdits deux atomes de carbone par rapport auxquels l'atome de magnésium est en position ortho, sont identiques. De manière plus préférentielle, ils sont méthyles ou éthyles. Avantagusement, ils sont méthyles.

25 De préférence, l'organomagnésien de formule (IIa) répond à la formule (IIb) dans laquelle X représente un atome d'halogène, R₁ et R₅, identiques ou différents, représentent un méthyle ou un éthyle et R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle. De préférence, R₁ et R₅ représentent un méthyle. De préférence, R₂ et R₄ représentent un atome hydrogène. Dans la formule (IIb), X représente préférentiellement un
 30 atome de brome ou de chlore, plus préférentiellement un atome de brome.



(IIb)

Selon une variante préférentielle, R₃ est identique à R₁ et à R₅. Selon une variante plus préférentielle, R₂ et R₄ représentent un hydrogène et R₁, R₃ et R₅ sont identiques. Dans une

variante davantage préférentielle, R_2 et R_4 représentent un hydrogène et R_1 , R_3 et R_5 représentent un méthyle.

Le système catalytique a aussi pour autre constituant essentiel un composé zincique. Le composé zincique est un dialkylzincique. En d'autres termes, le composé zincique est de formule R_2Zn dans laquelle les symboles R représentent chacun un alkyle. Les alkyles du dialkylzincique sont préférentiellement des alkyles contenant 2 à 10 atomes de carbone, plus préférentiellement éthyle, butyle, octyle. Avantageusement, le dialkylzincique est de formule (IIIa)



dans laquelle les alkyles représentés par les symboles R^5 et R^6 sont identiques. Plus avantageusement, les alkyles représentés par les symboles R^5 et R^6 sont identiques et sont éthyle ou octyle.

De préférence, le ratio $N_{Zn} / (N_{Zn} + N_{Mg})$ qui est le ratio entre le nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique (N_{Zn}) et la somme du nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique (N_{Zn}) et du nombre de moles de Mg du composé halogénure d'organomagnésien (N_{Mg}) est supérieur à 0,05 et inférieur à 0,99. De manière plus préférentielle, ce ratio est supérieur à 0,30 et inférieur à 0,99.

Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223, l'halogénure d'organomagnésien et le dialkylzincique utiles aux besoins de l'invention étant les co-catalyseurs. Par exemple dans un solvant hydrocarboné, l'halogénure d'organomagnésien et le composé zincique sont mis en présence du métallocène typiquement à une température allant de 20 à 80°C pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes. Les quantités d'halogénure d'organomagnésien, de composé zincique et de métallocène mises en réaction pour former le système catalytique sont telles que le rapport $(N_{Mg} + N_{Zn})/N_{Nd}$ qui est le rapport entre la somme du nombre de mole de Mg de l'halogénure d'organomagnésien (N_{Mg}) et du nombre de mole de Zn du composé zincique (N_{Zn}) et le nombre de mole de métal de terre rare du métallocène (N_{Nd}) va de préférence de 2 à 500, de manière plus préférentielle de 2 à moins de 40. La plage de valeurs allant de 2 à moins de 40 est notamment plus favorable pour l'obtention de polymères de masses molaires élevées.

Le système catalytique se présente généralement sous la forme d'une solution dans un solvant hydrocarboné. Le solvant hydrocarboné peut être aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le 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. La concentration de la solution catalytique est typiquement 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 0,2 mol L⁻¹, plus préférentiellement de 0,001 à 0,03 mol L⁻¹.

Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse du système catalytique a 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.

- 5 Le système catalytique selon l'invention est destiné à être utilisé dans des procédés de synthèse de polymères, notamment dans la synthèse de polymères contenant de l'éthylène, plus particulièrement dans la synthèse de polymère contenant plus de 50% en mole d'éthylène.

10 Un premier procédé de préparation d'un polymère qui permet notamment la préparation de polyéthylène comprend la polymérisation de l'éthylène en présence d'un système catalytique conforme à l'invention.

Un deuxième procédé de préparation d'un polymère qui permet notamment la préparation de copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, préférentiellement un copolymère statistique d'éthylène et d'un 1,3-diène, comprend la polymérisation d'un mélange monomère
15 contenant de l'éthylène et un 1,3-diène en présence d'un système catalytique conforme à l'invention.

La réaction de polymérisation commune aux deux procédés conformes à l'invention est une réaction de polymérisation d'un monomère, le monomère étant l'éthylène ou un mélange monomère contenant de l'éthylène et un 1,3-diène. Le mélange monomère contenant de
20 l'éthylène et un 1,3-diène contient préférentiellement plus de 50% en mole d'éthylène, pourcentage molaire calculé par rapport à la totalité des monomères constituant le mélange monomère contenant de l'éthylène et un 1,3-diène. Le mélange monomère contenant de l'éthylène et un 1,3-diène est préférentiellement un mélange d'éthylène et d'un 1,3-diène ou un mélange d'éthylène, d'un 1,3-diène et d'une α -monooléfine. On entend par α -
25 monooléfine une α -oléfine qui a une seule double liaison carbone-carbone, les doubles liaisons dans les composés aromatiques n'étant pas prises en compte. Par exemple, le styrène est considéré comme une α -monooléfine. L' α -monooléfine est préférentiellement le styrène. Le 1,3-diène est un seul composé, c'est-à-dire un seul (en anglais « one ») 1,3-diène, ou un mélange de 1,3-diènes qui se différencient l'un de l'autre par leur structure chimique.
30 Convienent comme 1,3-diène notamment les 1,3-diènes ayant de 4 à 20 atomes de carbone. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène, le β -farnésène ou leurs mélanges tels qu'un mélange d'au moins deux d'entre eux. Le mélange d'au moins deux d'entre eux est avantageusement un mélange qui contient le 1,3-butadiène. Le 1,3-diène est préférentiellement le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-
35 diènes contenant du 1,3-butadiène.

La polymérisation est conduite de préférence en solution, en continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Le monomère peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant
40 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. Le

monomère et le système catalytique peuvent être introduits simultanément dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation, notamment dans le cas d'une polymérisation en continu. La polymérisation est conduite typiquement dans des conditions anhydres et en l'absence d'oxygène, en présence éventuelle d'un gaz inerte. La température de

polymérisation varie généralement dans un domaine allant de 40 à 150°C, préférentiellement 40 à 120°C. L'homme du métier adapte les conditions de polymérisation telles que la température de polymérisation, la concentration en chacun des réactifs, la pression dans le réacteur en fonction de la composition du mélange monomère, du réacteur de polymérisation, de la microstructure et de la macrostructure souhaitées de la chaîne polymère. La polymérisation est conduite préférentiellement à pression constante en monomères, notamment à pression constante d'éthylène.

Au cours de la polymérisation de l'éthylène et des 1,3-diènes dans un réacteur de polymérisation, un ajout continu d'éthylène et des 1,3-diènes peut être réalisé dans le réacteur de polymérisation, auquel cas le réacteur de polymérisation est un réacteur alimenté. Ce mode de réalisation est tout particulièrement adapté pour la synthèse de copolymère statistique.

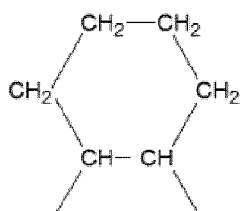
Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère préparé est un polyéthylène.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le polymère préparé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, préférentiellement un copolymère statistique d'éthylène et d'un 1,3-diène.

Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, le polymère préparé est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, préférentiellement un copolymère statistique d'éthylène et de 1,3-butadiène.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le polymère préparé contient préférentiellement plus de 50% en mole d'éthylène.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention dans lequel le monomère est un mélange monomère contenant de l'éthylène et du 1,3-butadiène et les ligands du système catalytique représentés par Cp^1 et Cp^2 sont chacun un groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$, le polymère préparé contient en plus des unités monomères éthylène et des unités butadiène des unités cycliques, unités 1,2-cyclohexane de formule suivante :



Les unités cycliques résultent d'une insertion particulière des monomères éthylène et 1,3-butadiène dans la chaîne polymère, en plus des unités conventionnelles d'éthylène et de 1,3-butadiène, respectivement $-(CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ et $-(CH_2-CH(C=CH_2))-$. Le

mécanisme d'obtention d'une telle microstructure est par exemple décrit dans le document Macromolecules 2009, 42, 3774-3779. Lorsque le polymère conforme à l'invention contient des unités 1,2-cyclohexane, il en contient préférentiellement au plus 15% en mole, le pourcentage étant exprimé par rapport à l'ensemble des unités de répétition constitutives du polymère.

Selon une première variante de l'invention, la polymérisation est stoppée, par exemple par refroidissement du milieu de polymérisation ou par ajout d'un alcool, préférentiellement un alcool contenant 1 à 3 atomes de carbone, par exemple l'éthanol. Le polymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier comme par exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.

Selon une deuxième variante, la réaction de polymérisation est suivie d'une réaction de modification avec un halogénure d'acide pour introduire une fonction cétone dans le polymère. De manière bien connue, les halogénures d'acide, aussi appelés halogénures d'acyle, sont des dérivés halogénés des acides carboxyliques dans lequel le groupe OH de la fonction acide carboxylique COOH est substitué par un atome d'halogène. Les halogénures d'acide sont donc des composés qui contiennent un ou plusieurs groupes COX¹, X¹ désignant un atome d'halogène.

Avant l'ajout de l'halogénure d'acide, le réacteur est de préférence dégazé et inerté. Le dégazage du réacteur permet d'éliminer les monomères résiduels gazeux et facilite aussi l'ajout de l'halogénure d'acide dans le réacteur. Alternativement, l'halogénure d'acide peut être injecté par surpression dans le réacteur. L'inertage du réacteur, par exemple à l'azote, permet de ne pas désactiver les liaisons carbone métal présentes dans le milieu réactionnel et nécessaires à la réaction de l'halogénure d'acide avec les chaînes polymères formées au cours de la réaction de polymérisation. L'halogénure d'acide peut être ajouté pur ou dilué dans un solvant hydrocarboné, de préférence aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène. L'halogénure d'acide est laissé au contact des chaînes polymères durant le temps nécessaire à la réaction entre l'halogénure d'acide et les chaînes polymères produites dans l'étape précédente qu'est la réaction de polymérisation. La réaction entre l'halogénure d'acide et les chaînes polymères peut être suivie typiquement par analyse chromatographique pour suivre la consommation de l'halogénure d'acide. Elle est conduite préférentiellement à une température allant de 23 à 120 °C, pendant 1 à 60 minutes sous agitation. La réaction de modification est conduite préférentiellement avec un équivalent molaire de groupe COX¹ par rapport au nombre total de liaisons carbone-magnésium par mole de composé magnésien et de liaisons carbone-zinc par mole de composé zincique du système catalytique. Le ratio entre le nombre d'équivalent molaire de groupe COX¹ et le nombre total de liaisons carbone-magnésium par mole de co-catalyseur et de liaisons carbone-zinc par mole de composé zincique peut cependant varier dans une large mesure, par exemple de 0,1 à 10, selon le taux souhaité de polymère portant une fonction cétone dans le polymère préparé. Un ratio proche de 1, typiquement variant de 0,85 à 1,05, favorise les taux de fonction cétone les plus élevés.

L'halogénure d'acide peut contenir un ou plusieurs groupes COX^1 , X^1 désignant un atome d'halogène. L'halogénure d'acide peut être un composé aliphatique ou aromatique. Un halogénure d'acide aromatique est préféré du point de vue de la caractérisation du polymère modifié, notamment par la mise en évidence du cycle aromatique dans le polymère modifié par analyse de résonance magnétique nucléaire. De préférence, l'halogénure d'acide est de formule $\text{Ar}-(\text{COX}^1)_n$, Ar représentant un cycle aromatique, préférentiellement un cycle benzénique, n un nombre entier égal à 1, 2 ou 3, X^1 un atome d'halogène. Le cycle aromatique, en particulier benzénique, peut porter un ou plusieurs substituants autres que les groupes COX^1 . A ce titre peuvent convenir le chlorure de 4-méthoxybenzoyle, le chlorure de p-toluoyl, le chlorure de 4-iodobenzoyle, le chlorure de 4-bromobenzoyle, le chlorure de 4-nitrobenzoyle, le chlorure de 4-méthoxy benzoyle, le chlorure de 4-(méthoxyméthyl)benzoyle, le bromure de 3-méthoxy-benzoyle, le chlorure de 4-(diméthylamino)benzoyle, le chlorure de 4-[(diméthylamino)méthyl]benzoyle, le chlorure de 4-[2-(diméthylamino)éthyl]benzoyle, le chlorure de trimésyle, le dichlorure de 5-méthoxy-1,3-benzènedicarbonyl, le bromure de benzoyle, le dichlorure d'isophthaloyl, le chlorure de téréphthaloyl.

Les halogénures d'acide ayant un seul groupe COX^1 donnent accès à des polymères portant en extrémité de chaîne une fonction cétone. Les halogénures d'acide ayant deux groupes COX^1 peuvent conduire à des polymères couplés qui résultent du couplage entre deux chaînes polymères. Les halogénures d'acide ayant plus de deux groupes COX^1 , peuvent conduire à des polymères étoilés qui résultent du couplage entre au moins trois chaînes polymères.

Selon l'un quelconque des modes réalisation de l'invention, l'halogénure d'acide est avantageusement un chlorure d'acide, auquel cas le groupe COX^1 est le groupe COCl .

Une fois les chaînes polymères modifiées, il peut être procédé à une étape supplémentaire qui permet de désactiver les sites réactifs encore présents dans le milieu réactionnel, par exemple en ajoutant un agent de terminaison au milieu réactionnel ou en versant le milieu réactionnel sur une solution contenant l'agent de terminaison. L'agent de terminaison est généralement en excès stœchiométrique. L'agent de terminaison est typiquement un composé protique, composé qui comporte un proton relativement acide. A titre d'agent de terminaison, on peut citer l'eau, les acides carboxyliques notamment les acides gras en C_2 - C_{18} comme l'acide acétique, l'acide stéarique, les alcools, aliphatiques ou aromatiques, comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, des antioxydants phénoliques. Le polymère modifié peut être séparé du milieu réactionnel selon des procédés bien connus de l'homme du métier, par exemple par une opération d'évaporation du solvant sous pression réduite, par précipitation ou par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

Le polymère préparé selon la deuxième variante porte, de préférence en extrémité de chaîne, une ou plusieurs fonctions cétone. La réaction de modification pour introduire une fonction cétone dans les polymères préparés en présence d'un système catalytique conforme à l'invention est fortement sélective. Le taux de sélectivité de la réaction de modification atteint 100% ou quasiment 100% en fonction cétone.

Par ailleurs, les taux de chaînes modifiées sont également élevés, généralement d'au moins 50%. Ils sont typiquement très supérieurs à 50%, typiquement d'au moins 80% dans le cas de la préparation de polyéthylènes modifiés.

En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des

5 modes de réalisation suivants 1 à 28 :

Mode 1 : Système catalytique à base au moins :

d'un métallocène de formule (Ia),

d'un halogénure d'organomagnésien de formule (IIa),

d'un dialkylzincique,

10 $\{P(Cp^1)(Cp^2)Nd(BH_4)_{(1+y)}-L_y-N_x\}$ (Ia)

R^B-Mg-X (IIa)

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 pontant les deux groupes Cp^1 et Cp^2 , et comprenant un atome de silicium ou de carbone,

Nd désignant l'atome de néodyme,

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

20 N représentant une molécule d'un éther,

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

y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0

R^B comprenant un noyau benzénique dont deux atomes de carbone sont substitués, l'un des deux est substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle ou forme un cycle avec

25 l'atome de carbone qui est son plus proche voisin, le deuxième atome de carbone étant substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle, l'atome de magnésium étant en position ortho par rapport à chacun desdits deux atomes de carbone

X étant un atome d'halogène.

Mode 2 : Système catalytique selon le mode 1 dans lequel Cp^1 et Cp^2 sont identiques et sont
30 choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$.

Mode 3 : Système catalytique selon le mode 1 ou 2 dans lequel Cp^1 et Cp^2 représentent chacun un groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$.

Mode 4 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans lequel le pont P
35 reliant les groupes Cp^1 et Cp^2 répond 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.

Mode 5 : Système catalytique selon le mode 4 dans lequel R^1 et R^2 représentent chacun un méthyle.

Mode 6 : Système catalytique selon le mode 4 ou 5 dans lequel Z représente un atome de silicium.

Mode 7 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans lequel le métallocène est de formule (III-1), (III-2), (III-3), (III-4) ou (III-5) :

- 5 [Me₂Si(Flu)₂Nd(μ-BH₄)₂Li(THF)] (III-1)
 [{Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)₂Li(THF)}₂] (III-2)
 [Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)(THF)] (III-3)
 [{Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)(THF)}₂] (III-4)
 [Me₂SiFlu₂Nd(μ-BH₄)] (III-5)

10 dans laquelle Flu représente le groupe C₁₃H₈.

Mode 8 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans lequel les alkyles du dialkylzincique sont des alkyles contenant 2 à 10 atomes de carbone.

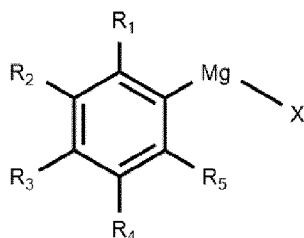
Mode 9 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 8 dans lequel le dialkylzincique est de formule (IIIa)

- 15 ZnR⁵R⁶ (IIIa)
 dans laquelle les alkyles représentés par les symboles R⁵ et R⁶ sont identiques.

Mode 10 : Système catalytique selon le mode 9 dans lequel les alkyles représentés par les symboles R⁵ et R⁶ sont éthyle ou octyle.

Mode 11 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans lequel l'halogénure d'organomagnésien est de formule (IIb)

20



(IIb)

dans laquelle X représente un atome d'halogène, R₁ et R₅, identiques ou différents, représentent un méthyle ou un éthyle et R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle.

- 25 Mode 12 : Système catalytique selon le mode 11 dans lequel R₃ est identique à R₁ et à R₅.

Mode 13 : Système catalytique selon le mode 11 ou 12 dans lequel R₁ et R₅ représentent un méthyle

Mode 14 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 11 à 13 dans lequel R₂ et R₄ représentent un atome hydrogène.

- 30 Mode 15 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 14 dans lequel X est un atome de chlore ou de brome.

Mode 16 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans lequel X est un atome de brome.

5 Mode 17 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 16 dans lequel le ratio entre le nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique et la somme du nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique et du nombre de moles de Mg du composé halogénure d'organomagnésien est supérieur à 0,05 et inférieur à 0,99.

10 Mode 18 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 17 dans lequel le ratio entre le nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique et la somme du nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique et du nombre de moles de Mg du composé halogénure d'organomagnésien est supérieur à 0,3 et inférieur à 0,99.

Mode 19 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 18 dans lequel le rapport entre la somme du nombre de mole de Mg de l'halogénure d'organomagnésien et du nombre de mole de Zn du composé zincique et le nombre de mole de métal de terre rare du métallocène va de 2 à 500.

15 Mode 20 : Système catalytique selon l'un quelconque des modes 1 à 19 dans lequel le rapport entre la somme du nombre de mole de Mg de l'halogénure d'organomagnésien et du nombre de mole de Zn du composé zincique et le nombre de mole de métal de terre rare du métallocène va de 2 à moins de 40.

20 Mode 21 : Procédé de préparation d'un polymère qui comprend la réaction de polymérisation de l'éthylène ou d'un mélange monomère contenant de l'éthylène et un 1,3-diène en présence d'un système catalytique défini à l'un quelconque des modes 1 à 20.

Mode 22 : Procédé de préparation selon le mode 21 dans lequel la réaction de polymérisation est suivie d'une réaction de modification avec un halogénure d'acide.

25 Mode 23 : Procédé de préparation selon le mode 22 dans lequel l'halogénure d'acide est de formule $\text{Ar}-(\text{COX}^1)_n$, Ar représentant un cycle aromatique, préférentiellement un cycle benzénique, n un nombre entier égal à 1, 2 ou 3, X^1 un atome d'halogène.

Mode 24 : Procédé de préparation selon l'un quelconque des modes 22 à 23 dans lequel l'halogénure d'acide est un chlorure d'acide.

30 Mode 25 : Procédé de préparation selon l'un quelconque des modes 21 à 24 dans lequel le polymère est un polyéthylène ou un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.

Mode 26 : Procédé de préparation selon le mode 25 dans lequel le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est un copolymère statistique d'éthylène et d'un 1,3-diène.

Mode 27 : Procédé de préparation selon l'un quelconque des modes 21 à 26 dans lequel le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène, le β -farnésène ou leurs mélanges.

35 Mode 28 : Procédé de préparation selon l'un quelconque des modes 21 à 27 dans lequel le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes contenant du 1,3-butadiène.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante des exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

- 5 Des homopolymères d'éthylène et des copolymères d'éthylène et de butadiène ont été préparés en utilisant le métallocène $\{(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2)\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)[(\mu\text{-BH}_4)\text{Li}(\text{THF})]\}_2$ préparé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO 2007054224. Les organomagnésiens et les composés zinciques sont des produits commerciaux. Sauf indication contraire sont utilisés :
- 10 le butyloctylmagnésium en solution dans l'heptane à $0,88 \text{ mol L}^{-1}$ de Chemtura ;
le diéthylzinc en solution dans l'hexane à 1 mol L^{-1} de Sigma-Aldrich ;
le bromure de mésitylmagnésium dans le diéthyléther à 1 mol L^{-1} de Sigma-Aldrich.

Les polymères ont été caractérisés avec les méthodes décrites ci-après.

- 15 L'éthylène, de qualité N35, provient de la société Air Liquide et est utilisé sans purification préalable.
Le 1,3-butadiène est purifié sur gardes d'alumine.

Le solvant toluène provenant de chez BioSolve est séché et purifié sur colonne d'alumine dans une fontaine à solvants provenant de chez mBraun et utilisés sous atmosphère inerte.

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère inerte.

- 20 Chromatographie d'exclusion stérique haute température (SEC-HT) pour les polyéthylènes :
Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique à haute température (SEC-HT) ont été réalisées avec un appareil Viscotek (Malvern Instruments) équipé de 3 colonnes (PLgel Olexis 300 mm x 7 mm I. D. de Agilent Technologies) et de 3 détecteurs (réfractomètre, viscosimètre différentiels et diffusion de la lumière). 200 μL d'une solution de l'échantillon à
- 25 une concentration de 8 mg mL^{-1} ont été élués dans le 1,2,4-trichlorobenzène en utilisant un débit de 1 mL min^{-1} à 150°C . La phase mobile a été stabilisée par du 2,6-di(*tert*-butyl)-4-méthylphénol (400 mg L^{-1}). Le logiciel OmniSEC a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données. Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w) des polyéthylènes synthétisés ont été calculées en utilisant une courbe de calibration obtenue à
- 30 partir de polyéthylènes standards (M_p : 338, 507, 770, 1 890, 17 000, 27 300, 43 400, 53 100, 65 700, 78 400 g mol^{-1}) de Polymer Standards Service (Mainz).

Chromatographie d'exclusion stérique THF (SEC-THF) pour les copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène :

- Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées avec un appareil
- 35 Viscotek (Malvern Instruments) équipé de 3 colonnes (SDVB, 5 μm , 300 x 7,5 mm de Polymer Standards Service), d'une colonne de garde et de 3 détecteurs (réfractomètre, viscosimètre différentiels et diffusion de la lumière). 1 mL d'une solution de l'échantillon de concentration 5 mg mL^{-1} dans le THF a été filtré sur une membrane PTFE de 0,45 μm . 100 μL de cette solution ont été élués dans le THF en utilisant un débit de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ à une température de
- 40 35°C . Le logiciel OmniSEC a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données. Les

masses molaires en nombre (M_n) et en masse (M_w) des copolymères d'éthylène et de butadiène synthétisés ont été calculées en utilisant une courbe de calibration universelle obtenue à partir de polystyrènes standards (M_p : 1 306 à 2 520 000 g mol⁻¹) de Polymer Standards Service (Mainz).

5 Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La spectroscopie RMN haute résolution des polymères a été effectuée sur un spectromètre Bruker 400 Avance III opérant à 400 MHz équipé d'une sonde BBFO 5 mm pour le proton et sur un spectromètre Bruker 400 Avance II opérant à 400 MHz équipé d'une sonde PSEX ¹³C 10 mm pour le carbone. Les acquisitions ont été faites dans un mélange de
10 tétrachloroéthylène (TCE) et de benzène deutéré (C₆D₆) (2/1 v/v) à 363 K pour les homopolymères d'éthylène, et dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) à 298 K pour les copolymères d'éthylène et de butadiène. Les échantillons ont été analysés à une concentration de 1 % en masse pour le proton et 5 % en masse pour le carbone. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, relativement au signal proton du benzène
15 deutéré fixé à 7,16 ppm (respectivement du chloroforme deutéré à 7,26 ppm) et au signal du carbone du TCE fixé à 120,65 ppm.

Exemple 1 : Synthèse de polyéthylène, le butyloctylmagnésium étant le co-catalyseur, et fonctionnalisation avec le chlorure de 4-méthoxybenzoyle (exemple non conforme à l'invention) :

20 192 mL de toluène prélevés à la fontaine à solvants (SPS800 MBraun) sont introduits dans un ballon de 250 mL inerté et équipé d'une olive aimantée. 2,27 mL de butyloctylmagnésium dans l'heptane (0,88 mol L⁻¹) et 4 mL diéthyléther (38.5 mmol) sont introduits dans le ballon sous agitation. 8,3 mg (13 μmoles en néodyme) de {(Me₂Si(C₁₃H₈)₂)Nd(μ-BH₄)[(μ-BH₄)Li(THF)]}₂ sont ensuite introduits dans le ballon. La solution catalytique est transférée à
25 l'aide d'une canule dans un réacteur de 250 mL sous atmosphère inerte. La pression dans le réacteur est réduite à 0,5 bar puis le réacteur est pressurisé à 4 bars d'éthylène (pression absolue) et la température est amenée simultanément à 80 °C. La pression est maintenue constante dans le réacteur à l'aide d'un réservoir contenant de l'éthylène. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, soit après 26 min, le réacteur est dégazé et 10 mL (5
30 %) de la solution de polymère sont canulés hors du réacteur, puis le polymère est précipité dans du méthanol, récupéré par filtration et séché.
10 mL d'une solution dégazée et stockée sur tamis moléculaire de chlorure de 4-méthoxybenzoyle à 0,57 M dans le toluène (5,7 mmol, 2 équivalent/Mg) sont ajoutés à la solution de polymère restant dans le réacteur. Après 1 h d'agitation à 80 °C, la solution de
35 polymère est versée sur du méthanol sous agitation pour précipiter le polymère. Le polymère avec l'agent de modification est filtré, lavé au méthanol, puis séché et caractérisé.
4,3 g de polyéthylène sont récupérés (activité de 750 Kg/mol/h) avec une masse molaire moyenne en nombre de 1400 g mol⁻¹ et une dispersité de 1,4 et 55% des chaînes sont fonctionnelles. Les 55% des chaînes fonctionnelles sont réparties en 11% sous forme d'alcool
40 secondaire et 44% sous forme d'alcool tertiaire.

Exemple 2 : Synthèse de polyéthylène, le diéthylzinc et le bromure de mésitylmagnésium étant les co-catalyseurs, puis fonctionnalisation avec le chlorure de 4-méthoxybenzoyle

(exemple conforme à l'invention) :

196 mL de toluène prélevés à la fontaine à solvants (SPS800 MBraun) sont introduits dans un ballon de 250 mL inerté et équipé d'une olive aimantée. 0,5 mL de bromure de mésitylmagnésium dans le diéthyloxy (0,5 mol L⁻¹) et 1 mL de diéthylzinc dans l'hexane (1 mol L⁻¹) sont introduits dans le ballon sous agitation. 7,7 mg (12 μmoles en néodyme) de $\{(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2)\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)[(\mu\text{-BH}_4)\text{Li}(\text{THF})]\}_2$ sont ensuite introduits dans le ballon. La solution catalytique est transférée à l'aide d'une canule dans un réacteur de 250 mL sous atmosphère inerte. La pression dans le réacteur est réduite à 0,5 bar puis le réacteur est pressurisé à 4 bars d'éthylène et la température est amenée simultanément à 80 °C. La pression est maintenue constante dans le réacteur à l'aide d'un réservoir contenant de l'éthylène. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, soit après 31 min, le réacteur est dégazé et 10 mL (5 %) de la solution de polymère sont transférés à l'aide d'une canule hors du réacteur, puis le polymère est précipité dans du méthanol, récupéré par filtration et séché. 10 mL d'une solution dégazée et stockée sur tamis moléculaire de chlorure de 4-méthoxybenzoyle à 0,23 M dans le toluène (2,3 mmol, 1 équivalent/Mg + 2 équivalent/Zn) sont ajoutés à la solution de polymère restant dans le réacteur. Après 1 h d'agitation à 80 °C, la solution de polymère est versée sur du méthanol sous agitation pour précipiter le polymère. Le polymère est filtré, lavé au méthanol, puis séché et caractérisé. 4,2 g de polyéthylène sont récupérés (activité de 690 Kg/mol/h) avec une masse molaire moyenne en nombre de 2000 g mol⁻¹ et une dispersité de 1,1 et 79% des chaînes sont fonctionnelles et portent une cétone, soit une sélectivité de la réaction de fonctionnalisation de 100%.

Exemple 3 : Synthèse de polyéthylène, le diéthylzinc et le bromure de mésitylmagnésium étant les co-catalyseurs, puis fonctionnalisation avec le chlorure de 4-diméthylaminobenzoyle (exemple conforme à l'invention) :

196 mL de toluène prélevés à la fontaine à solvants (SPS800 MBraun) sont introduits dans un ballon de 250 mL inerté et équipé d'une olive aimantée. 0,4 mL de bromure de mésitylmagnésium dans le diéthyloxy (0,5 mol L⁻¹) et 1 mL de diéthylzinc dans l'heptane (1 mol L⁻¹) sont introduits dans le ballon sous agitation. 7,7 mg (12 μmoles en néodyme) de $\{(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2)\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)[(\mu\text{-BH}_4)\text{Li}(\text{THF})]\}_2$ sont ensuite introduits dans le ballon. La solution catalytique est transférée à l'aide d'une canule dans un réacteur de 250 mL sous atmosphère inerte. La pression dans le réacteur est réduite à 0,5 bar puis le réacteur est pressurisé à 4 bars d'éthylène et la température est amenée simultanément à 80 °C. La pression est maintenue constante dans le réacteur à l'aide d'un réservoir contenant de l'éthylène. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, soit après 17 min, le réacteur est dégazé et 10 mL (5 %) de la solution de polymère sont transférés à l'aide d'une canule hors du réacteur, puis le polymère est précipité dans du méthanol, récupéré par filtration et séché. 7,8 mL d'une solution dégazée et stockée sur tamis moléculaire de chlorure de 4-diméthylaminobenzoyle à 0.23 M dans le toluène (1,8 mmol, 1 équivalent/Mg + 2 équivalent/Zn) sont ajoutés à la solution de polymère restant dans le réacteur. Après 1 h d'agitation à 80 °C, la solution de polymère est versée sur du méthanol sous agitation pour précipiter le polymère. Le polymère est filtré, lavé au méthanol, puis séché et caractérisé. 3,7g de polyéthylène sont récupérés (activité de 980 Kg/mol/h) avec une masse molaire moyenne en nombre de 2100 g mol⁻¹ et une dispersité de 1,1. 50% des chaînes sont

fonctionnelles et portent une cétone, soit une sélectivité de la réaction de fonctionnalisation de 100%.

Exemple 4 : Synthèse de poly(éthylène-co-butadiène), le diéthylzinc et le bromure de mésitylmagnésium étant les co-catalyseurs, puis fonctionnalisation avec le chlorure de 4-méthoxybenzoyle (exemple conforme à l'invention) :

198 mL de toluène prélevés à la fontaine à solvants (SPS800 MBraun) sont introduits dans un ballon de 250 mL inerté et équipé d'une olive aimantée. 0,8 mL de bromure de mésitylmagnésium dans le diéthyléther ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) et 0,5 mL de diéthylzinc dans l'heptane (1 mol L^{-1}) sont introduits dans le ballon sous agitation. 32 mg (50 μmoles en néodyme) de $\{(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2)\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)[(\mu\text{-BH}_4)\text{Li}(\text{THF})]\}_2$ sont ensuite introduits dans le ballon. La solution catalytique est transférée à l'aide d'une canule dans un réacteur de 250 mL sous atmosphère inerte. La pression dans le réacteur est réduite à 0,5 bar puis le réacteur est pressurisé à 4 bars d'éthylène et la température est amenée simultanément à 80 °C. La pression est maintenue constante dans le réacteur à l'aide d'un réservoir contenant un mélange gazeux d'éthylène/butadiène à 80/20 mol/mol. Quand la quantité de monomères désirée a été consommée, soit après 115 min, le réacteur est dégazé et 10 mL (5 %) de la solution de polymère sont transférés à l'aide d'une canule hors du réacteur, puis le polymère est précipité dans du méthanol, récupéré par filtration et séché.

10 mL d'une solution dégazée et stockée sur tamis moléculaire de chlorure de 4-méthoxybenzoyle à 0,14 M dans le toluène (1,4 mmol, 1 équivalent/Mg + 2 équivalent/Zn) sont ajoutés à la solution de polymère restant dans le réacteur. Après 1 h d'agitation à 80 °C, la solution de polymère est versée sur du méthanol sous agitation pour précipiter le polymère. Le polymère est filtré, lavé au méthanol, puis séché et caractérisé. 7,2 g de poly(éthylène-co-butadiène) est récupéré (activité de 75 Kg/mol/h) avec une masse molaire moyenne en nombre de 12600 g mol^{-1} et une dispersité de 1,3. 38% des chaînes sont fonctionnelles et portent une cétone, soit une sélectivité de la réaction de fonctionnalisation de 100%.

Exemple 5 : Synthèse de poly(éthylène-co-butadiène), le diéthylzinc et le bromure de mésitylmagnésium étant les co-catalyseurs, puis fonctionnalisation avec le chlorure de 4-diméthylaminobenzoyle (exemple conforme à l'invention) :

198 mL de toluène prélevés à la fontaine à solvants (SPS800 MBraun) sont introduits dans un ballon de 250 mL inerté et équipé d'une olive aimantée. 1,6 mL de bromure de mésitylmagnésium dans le diéthyléther ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) et 1 mL de diéthylzinc dans l'heptane (1 mol L^{-1}) sont introduits dans le ballon sous agitation. 32 mg (50 μmoles en néodyme) de $\{(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2)\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)[(\mu\text{-BH}_4)\text{Li}(\text{THF})]\}_2$ sont ensuite introduits dans le ballon. La solution catalytique est canulée dans un réacteur de 250 mL sous atmosphère inerte. La pression dans le réacteur est réduite à 0,5 bar puis le réacteur est pressurisé à 4 bars d'éthylène et la température est amenée simultanément à 80 °C. La pression est maintenue constante dans le réacteur à l'aide d'un réservoir contenant un mélange gazeux d'éthylène/butadiène à 80/20 mol/mol. Quand la quantité de monomères désirée a été consommée, soit après 174 min, le réacteur est dégazé et 10 mL (5 %) de la solution de polymère sont transférés à l'aide d'une canule hors du réacteur, puis le polymère est précipité dans du méthanol, récupéré par filtration et séché.

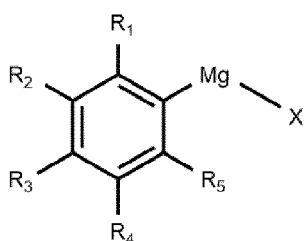
20 mL d'une solution dégazée et stockée sur tamis moléculaire de chlorure de 4-diméthylaminobenzoyl à 0,14 M dans le toluène (2,8 mmol, 1 équivalent/Mg + 2 équivalent/Zn) sont ajoutés à la solution de polymère restant dans le réacteur. Après 1 h d'agitation à 80 °C, la solution de polymère est versée sur du méthanol sous agitation pour précipiter le polymère. Le polymère est filtré, lavé au méthanol, puis séché et caractérisé. 10,3 g de poly(éthylène-co-butadiène) est récupéré (activité de 70 Kg/mol/h) avec une masse molaire moyenne en nombre de 16400 g mol⁻¹ et une dispersité de 1,3. 35% des chaînes sont fonctionnelles et portent une cétone, soit une sélectivité de la réaction de fonctionnalisation de 100%.

- 5
- 10 Les exemples montrent que le système catalytique qui contient à la fois un halogénure d'organomagnésien de formule (IIa) et un dialkylzincique permet non seulement la synthèse de polyéthylènes et de copolymères contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène, mais aussi la synthèse sélective de polyéthylènes et de copolymères contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène, lesquels polyéthylènes et copolymères portent
- 15 une fonction cétone.

Le système catalytique selon l'invention est aussi polyvalent que le système catalytique dépourvu de composé zincique : comme le système catalytique dépourvu de composé zincique, il permet aussi bien l'obtention de polyéthylènes que de copolymères d'éthylène et de 1,3-diène, en l'espèce de 1,3-butadiène.

Revendications

1. Système catalytique à base au moins :
d'un métallocène de formule (Ia),
d'un halogénure d'organomagnésien de formule (IIa),
5 d'un dialkylzincique,
 $\{P(Cp^1)(Cp^2)Nd(BH_4)_{(1+y)}-L_y-N_x\}$ (Ia)
 R^B-Mg-X (IIa)
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
10 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,
Nd désignant l'atome de néodyme,
L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium
15 et le potassium,
N représentant une molécule d'un éther,
x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,
y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0
R^B comprenant un noyau benzénique dont deux atomes de carbone sont substitués, l'un
20 des deux est substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle ou forme un cycle
avec l'atome de carbone qui est son plus proche voisin, le deuxième atome de carbone
étant substitué par un méthyle, un éthyle ou un isopropyle, l'atome de magnésium étant
en position ortho par rapport à chacun desdits deux atomes de carbone
X étant un atome d'halogène.
- 25 2. Système catalytique selon la revendication 1 dans lequel 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, préférentiellement représentant chacun un
groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈.
3. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le pont
30 P reliant les groupes Cp¹ et Cp² répond à la formule ZR¹R², dans laquelle Z représente un
atome de silicium ou de carbone, R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun
un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle.
4. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel les
alkyles du dialkylzincique sont des alkyles contenant 2 à 10 atomes de carbone.
- 35 5. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le
dialkylzincique est de formule (IIIa)
 ZnR^5R^6 (IIIa)
dans laquelle les alkyles représentés par les symboles R⁵ et R⁶ sont identiques,
préférentiellement éthyle ou octyle.
- 40 6. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel
l'halogénure d'organomagnésien est de formule (IIb)



(IIb)

dans laquelle X représente un atome d'halogène, R₁ et R₅, identiques ou différents, représentent un méthyle ou un éthyle et R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle.

- 5 7. Système catalytique selon la revendication 6 dans lequel R₃ est identique à R₁ et à R₅.
8. Système catalytique selon la revendication 6 ou 7 dans lequel R₁ et R₅ représentent un méthyle
9. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 dans lequel R₂ et R₄ représentent un atome d'hydrogène.
- 10 10. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel X est un atome de chlore ou de brome, préférentiellement un atome de brome.
11. Système catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le ratio entre le nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique et la somme du nombre de moles de Zn du composé dialkylzincique et du nombre de moles de Mg du composé halogénure d'organomagnésien est supérieur à 0,05 et inférieur à 0,99, plus préférentiellement supérieur à 0,3 et inférieur à 0,99.
12. Procédé de préparation d'un polymère qui comprend la réaction de polymérisation de l'éthylène ou d'un mélange monomère contenant de l'éthylène et un 1,3-diène en présence d'un système catalytique défini à l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 20 13. Procédé de préparation selon la revendication 12 dans lequel la réaction de polymérisation est suivie d'une réaction de modification avec un halogénure d'acide, préférentiellement un chlorure d'acide.
14. Procédé de préparation selon la revendication 12 ou 13 dans lequel le polymère est un polyéthylène ou un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, préférentiellement un copolymère statistique d'éthylène et d'un 1,3-diène.
- 25 15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 dans lequel le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène, le β-farnésène ou leurs mélanges, préférentiellement le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes contenant du 1,3-butadiène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/077574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 4/54*(2006.01)i; *C08F 10/02*(2006.01)i; *C08F 8/10*(2006.01)i; *C08F 236/06*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018224776 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 December 2018 (2018-12-13) examples 1-4, 6; table 2	1-15
A	CN 113174001 A (CHANGCHUN INST APPLIED CHEMISTRY CAS) 27 July 2021 (2021-07-27) claims 3,5 example 1	1-15
A	WO 2007054224 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 18 May 2007 (2007-05-18) cited in the application page 13 - page 14; example 1 claims 1,16,18	1-15

☐ 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

09 December 2024

Date of mailing of the international search report

18 December 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Gamb, Véronique

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/077574

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018224776	A1	13 December 2018	CN	110709259	A	17 January 2020
				EP	3634776	A1	15 April 2020
				FR	3067355	A1	14 December 2018
				JP	7187492	B2	12 December 2022
				JP	2020522599	A	30 July 2020
				US	2021079135	A1	18 March 2021
				WO	2018224776	A1	13 December 2018

CN	113174001	A	27 July 2021	NONE			

WO	2007054224	A2	18 May 2007	AT	E548373	T1	15 March 2012
				BR	PI0618384	A2	30 August 2011
				CN	101309927	A	19 November 2008
				CN	102863577	A	09 January 2013
				EP	1954705	A2	13 August 2008
				FR	2893028	A1	11 May 2007
				JP	5586849	B2	10 September 2014
				JP	5848744	B2	27 January 2016
				JP	2009515015	A	09 April 2009
				JP	2014088405	A	15 May 2014
				KR	20080081270	A	09 September 2008
				KR	20140034324	A	19 March 2014
				KR	20150038491	A	08 April 2015
				US	2010022725	A1	28 January 2010
				US	2012165492	A1	28 June 2012
				WO	2007054224	A2	18 May 2007

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F4/54 C08F10/02 C08F8/10 ADD. C08F236/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2018/224776 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 décembre 2018 (2018-12-13) exemples 1-4, 6; tableau 2 -----	1 - 15
A	CN 113 174 001 A (CHANGCHUN INST APPLIED CHEMISTRY CAS) 27 juillet 2021 (2021-07-27) revendications 3,5 exemple 1 -----	1 - 15
A	WO 2007/054224 A2 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 18 mai 2007 (2007-05-18) cité dans la demande page 13 - page 14; exemple 1 revendications 1,16,18 -----	1 - 15
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent:: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent:: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 décembre 2024		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/12/2024
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 Gamb, Véronique

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/077574

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018224776	A1	13-12-2018	CN 110709259 A	17-01-2020
			EP 3634776 A1	15-04-2020
			FR 3067355 A1	14-12-2018
			JP 7187492 B2	12-12-2022
			JP 2020522599 A	30-07-2020
			US 2021079135 A1	18-03-2021
			WO 2018224776 A1	13-12-2018

CN 113174001	A	27-07-2021	AUCUN	

WO 2007054224	A2	18-05-2007	AT E548373 T1	15-03-2012
			BR PI0618384 A2	30-08-2011
			CN 101309927 A	19-11-2008
			CN 102863577 A	09-01-2013
			EP 1954705 A2	13-08-2008
			FR 2893028 A1	11-05-2007
			JP 5586849 B2	10-09-2014
			JP 5848744 B2	27-01-2016
			JP 2009515015 A	09-04-2009
			JP 2014088405 A	15-05-2014
			KR 20080081270 A	09-09-2008
			KR 20140034324 A	19-03-2014
			KR 20150038491 A	08-04-2015
			US 2010022725 A1	28-01-2010
			US 2012165492 A1	28-06-2012
			WO 2007054224 A2	18-05-2007
