

Copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène

Le domaine de la présente invention est celui des copolymères diéniques fortement saturés contenant des unités d'éthylène et de 1,3-butadiène.

- 5 Les élastomères diéniques les plus largement utilisés dans la confection des pneumatiques sont les polybutadiènes, les polyisoprènes, en particulier le caoutchouc naturel, et les copolymères de 1,3-butadiène et de styrène. Le point commun à ces élastomères est la forte proportion molaire d'unités diéniques dans l'élastomère, généralement très supérieure à 50%, ce qui peut les rendre sensibles à l'oxydation, notamment sous l'action de l'ozone.
- 10 La Demanderesse a décrit des copolymères qui a contrario sont relativement pauvres en unités diéniques, notamment en vue de réduire leur sensibilité aux phénomènes d'oxydation. Un autre avantage de ces copolymères est l'utilisation d'éthylène qui est un monomère courant et disponible sur le marché, et accessible par voie fossile ou biologique. Ces copolymères sont par exemple décrits dans le document WO 2007054223. Il s'agit de
- 15 copolymères de 1,3-butadiène et d'éthylène contenant plus de 50% en mole d'unité éthylène. Ils sont synthétisés en présence d'un système catalytique comprenant un métallocène de néodyme. Ces copolymères de 1,3-butadiène et d'éthylène riches en éthylène sont cristallins et voient leur cristallinité augmenter avec le taux d'éthylène. La présence de parties cristallines confère au copolymère une rigidité élevée qui peut s'avérer
- 20 trop forte pour certaines applications.

- Pour réduire la cristallinité des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène, la Demanderesse a mis au point un nouveau système catalytique, comme cela est décrit dans le document WO 2007054224 et a préparé des nouveaux copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène de cristallinité réduite, voire supprimée malgré leur taux élevé en éthylène. Ces
- 25 copolymères ont la particularité de contenir des motifs cycliques hydrocarbonés saturés à 6 membres. Il a été constaté que ces copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène ont tendance à fluer sous leur propre poids. Cet écoulement à froid (en anglais « cold flow ») n'est pas contrôlé et peut poser des difficultés dans l'utilisation de ces copolymères, notamment lors de leur stockage sous la forme de balles ou dans des caisses de stockage.

- 30 Un objectif de l'invention est de remédier aux problèmes mentionnés.

Cet objectif est atteint par l'invention qui propose un copolymère branché qui contient des unités d'éthylène et de 1,3-butadiène, lequel copolymère contient plus de 50% en moles d'unités éthylène et contient des motifs 1,2-cyclohexanediyle.

- Ainsi, un objet de l'invention est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contenant plus
- 35 de 50% en moles d'unités éthylène et contenant des motifs 1,2-cyclohexanediyle, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes contenant du 1,3-butadiène,

lequel copolymère est constitué d'une chaîne principale et d'une ou plusieurs chaînes latérales.

L'invention concerne aussi une composition de caoutchouc qui comprend un copolymère conforme à l'invention.

- 5 L'invention concerne également un pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Description détaillée de l'invention

- 10 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). L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

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

Sauf indication contraire, les taux des unités résultant de l'insertion d'un monomère dans un copolymère sont exprimés en pourcentage molaire par rapport à la totalité des unités et des motifs qui résultent de l'insertion des monomères dans le polymère.

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

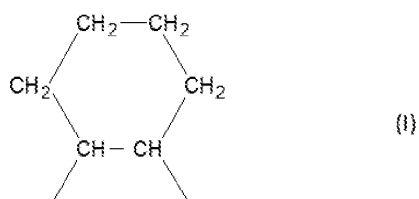
- 25 Le copolymère conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes contenant du 1,3-butadiène, ce qui implique que les unités monomères du copolymère sont celles résultant de la copolymérisation de l'éthylène et du 1,3-butadiène ou de la copolymérisation de l'éthylène et d'un mélange de 1,3-diènes contenant du 1,3-butadiène.

- 30 Le copolymère a aussi pour caractéristique de comprendre plus de 50% en moles d'unités éthylène. De manière connue, on entend par unité éthylène une unité qui a pour motif – (CH₂-CH₂)-. De préférence, le copolymère contient plus 60% en mole d'unités éthylène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère contient moins de 90% en moles d'unités éthylène.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère contient au plus 85% en moles d'unités éthylène.

Le copolymère a aussi pour caractéristique essentielle de contenir des motifs 1,2-cyclohexanediyle. Un motif 1,2-cyclohexanediyle répond à la formule (I). La présence de ces motifs cycliques dans le copolymère résulte d'une insertion très particulière de l'éthylène et de 1,3-butadiène lors de leur copolymérisation, comme cela est par exemple décrit dans le document WO 2007054224. De préférence, le copolymère contient au plus 15% en mole de motifs 1,2-cyclohexanediyle. La teneur en motifs 1,2-cyclohexanediyle dans le copolymère varie selon les teneurs respectives en éthylène et en 1,3-butadiène.



Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, auquel cas le copolymère est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.

Le copolymère conforme à l'invention a également pour autre caractéristique essentielle d'être branché. En d'autres termes, il est constitué d'une chaîne principale et d'une ou plusieurs chaînes latérales. Le copolymère étant un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, les unités monomères de la chaîne principale et des chaînes latérales sont celles résultant de la copolymérisation de l'éthylène et du 1,3-diène. Lorsque le 1,3-diène est le 1,3-butadiène selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, les unités monomères de la chaîne principale et des chaînes latérales sont celles résultant de la copolymérisation de l'éthylène et du 1,3-butadiène.

De préférence, au moins une chaîne latérale est rattachée à la chaîne principale par une liaison covalente entre un atome de carbone de la chaîne latérale et un atome de carbone de la chaîne principale. De manière plus préférentielle, les atomes de carbone engagés dans la liaison covalente pour assurer le rattachement d'une chaîne latérale à la chaîne principale sont des atomes de carbone résultant de l'insertion de l'éthylène ou du 1,3-diène dans le copolymère par copolymérisation.

De préférence, le copolymère a un taux de cristallinité inférieur à 20%. De manière plus préférentielle, le copolymère a un taux de cristallinité inférieur à 10%. De manière encore plus préférentielle, le copolymère a un taux de cristallinité inférieur à 5%. De préférence, le copolymère est un copolymère statistique. De préférence, le copolymère est un élastomère. Le copolymère, en particulier lorsqu'il est élastomère, est destiné à être utilisé dans une composition de caoutchouc, notamment pour pneumatique.

Le copolymère conforme à l'invention est typiquement préparé par copolymérisation d'éthylène et du 1,3-diène en présence d'un système catalytique tel que celui décrit dans le document WO 2007054224.

Le système catalytique comprend un métallocène de formule (I) et un organomagnésien

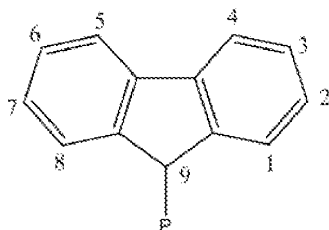
- 5 $P(Cp^1Cp^2)Nd(BH_4)_{(1+y)}-L_y-N_x$ (I)
- Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$,
 P étant un groupe pontant les deux groupes Cp^1 et Cp^2 et représentant un groupe ZR^3R^4 , Z
 représentant un atome de silicium ou de carbone, R^3 et R^4 , identiques ou différents,
 10 représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de
 préférence un méthyle,
 y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0,
 x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,
 L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le
 15 potassium,
 N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane.

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

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

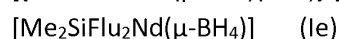
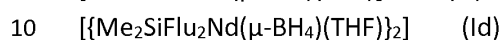
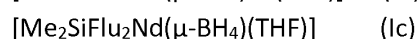
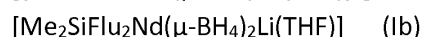
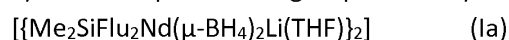
- A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer plus particulièrement les groupes 2,7-
 30 ditertiobutyle-fluorényle et 3,6-ditertiobutyle-fluorényle. Les positions 2, 3, 6 et 7 désignent
 respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté
 dans le schéma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

attaché le pont P.



De préférence, Cp^1 et Cp^2 sont identiques. Avantagusement, dans la formule (I) Cp^1 et Cp^2 représentent chacun le groupe fluorényle. Le groupe fluorényle est de formule $C_{13}H_8$. De préférence, le métallocène est de formule (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie) dans lesquelles le

5 symbole Flu présente le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$.



L'organomagnésien utilisé dans le système catalytique à titre de co-catalyseur est 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

15 d'organomagnésien, en particulier les halogénures d'alkylmagnésien. Un diorganomagnésien est typiquement de formule MgR^3R^4 dans laquelle R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un groupe carboné. On entend par groupe carboné un groupe qui contient un ou plusieurs atomes de carbone. De préférence, R^3 et R^4 contiennent 2 à 10 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, R^3 et R^4 représentent chacun un alkyle.

20 L'organomagnésien est avantagusement un dialkylmagnésien, mieux le butyléthylmagnésium ou le butyloctylmagnésium, encore mieux le butyloctylmagnésium.

Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température

25 allant de 20 à 80°C pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes. Le système catalytique est généralement préparé dans un solvant hydrocarboné, aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène.

Le métallocène utilisé pour préparer le système catalytique peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous la forme de monocristaux. Le métallocène peut se

30 présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme par exemple cela est décrit dans la demande de brevet WO 2007054224. Le métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224, 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.

L'homme du métier adapte le rapport molaire de l'organomagnésien sur le métal Nd constituant le métallocène selon la masse molaire du copolymère souhaitée. Le rapport molaire peut atteindre la valeur de 100, sachant qu'un rapport molaire inférieur à 10 est plus favorable pour l'obtention de polymères de masses molaires élevées.

Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse du métallocène et celle du système catalytique ont lieu dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte. Typiquement, les réactions sont conduites à partir de solvants et de composés anhydres sous azote ou argon anhydre.

Le système catalytique est généralement introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et les monomères.

Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température allant de 20 à 80°C pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes. Le système catalytique est généralement préparé dans un solvant hydrocarboné, aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène. Généralement après sa synthèse, le système catalytique est utilisé en l'état dans le procédé de synthèse du copolymère conforme à l'invention.

Alternativement, le système catalytique peut être préparé par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2017093654 A1 ou dans la demande de brevet WO 2018020122 A1. Selon cette alternative, le système catalytique contient en outre un monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué, auquel cas le système catalytique est à base au moins du métallocène, de l'organomagnésien et du monomère de préformation. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température de 20 à 80°C pendant 10 à 20 minutes pour obtenir un premier produit de réaction, puis avec ce premier produit de réaction on fait réagir à une température allant de 40 à 90°C pendant 1h à 12h le monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué. Le système catalytique ainsi obtenu peut être utilisé de suite dans le procédé conforme à l'invention ou être stocké sous atmosphère inerte avant son utilisation dans le procédé conforme à l'invention.

- L'homme du métier adapte aussi les conditions de polymérisation et les concentrations en chacun des réactifs (constituants du système catalytique, monomères) selon le matériel (outils, réacteurs) utilisé pour conduire la polymérisation et les différentes réactions chimiques. Comme cela est connu de l'homme du métier, la copolymérisation ainsi que la
- 5 manipulation des monomères, du système catalytique et du ou des solvants de polymérisation se font dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte. Les solvants de polymérisation sont typiquement des solvants hydrocarbonés, aliphatiques ou aromatiques. Le solvant de polymérisation est de préférence aliphatique, avantageusement le méthylcyclohexane.
- 10 Pour l'obtention des copolymères conformes à l'invention, la température de polymérisation est d'au moins 100°C. Les taux de conversion sont élevés, par exemple supérieurs à 90%. De préférence, la copolymérisation est conduite à pression constante d'éthylène.

- La polymérisation peut être stoppée par refroidissement du milieu de polymérisation ou par ajout d'un alcool, préférentiellement un alcool contenant 1 à 3 atomes de carbone, par
- 15 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.

- Le copolymère conforme à l'invention, notamment lorsqu'il est élastomère, est utilisé avantageusement dans une composition de caoutchouc, notamment dans une composition
- 20 de caoutchouc pour pneumatique.

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

Exemples de réalisation de l'invention

- 25 Méthodes de caractérisation des polymères :

Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

- Les copolymères de l'éthylène et du 1,3-butadiène sont caractérisés par spectrométrie RMN ^1H , ^{13}C . Les spectres RMN sont enregistrés sur un Spectromètre Brüker Avance III 500 MHz équipé d'une cryo-sonde « large bande » BB1z-grad 5 mm. L'expérience RMN ^1H quantitative,
- 30 utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 à 256 accumulations sont réalisées. L'expérience RMN ^{13}C quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° avec un découplage proton et un délai de répétition de 10 secondes entre chaque acquisition. 1024 à 10240 accumulations sont réalisées. Les expériences bidimensionnelles $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ sont utilisées dans le but de
- 35 déterminer la structure des polymères. La détermination de la microstructure des copolymères est définie dans la littérature, selon l'article de Llauro *et al.*, *Macromolecules* **2001**, 34, 6304-6311.

Viscosité inhérente :

La viscosité inhérente à 25 °C d'une solution de polymère à 0,1 g/dL dans le toluène, est mesurée à partir d'une solution de polymère sec.

- 5 La viscosité inhérente est déterminée par la mesure du temps d'écoulement t de la solution de polymère et du temps d'écoulement t_0 du toluène, dans un tube capillaire. Dans un tube Ubbelohde (diamètre du capillaire 0.46 mm, capacité 18 à 22 mL), placé dans un bain thermostaté à $25 \pm 0,1$ °C, le temps d'écoulement du toluène et celui de la solution polymère à 0,1 g/dL sont mesurés.

La viscosité inhérente est obtenue par la relation suivante :

10 $\eta_{inh} = [\ln(t/t_0)]/C$

avec :

C : concentration de la solution toluénique de polymère en g/dL ;

t : temps d'écoulement de la solution toluénique de polymère en secondes ; t_0 : temps d'écoulement du toluène en secondes ;

- 15 η_{inh} : viscosité inhérente exprimée en dl/g.

Cold-flow :

Le cold flow CF 100(1 +6) est issu de la méthode de mesure suivante :

- 20 Il s'agit de mesurer le poids de gomme extrudé à travers une filière calibrée pendant un temps donné (6 heures), dans des conditions fixées (à 100°C). La filière a un diamètre de 6,35 mm pour une épaisseur de 0,5 mm.

- L'appareillage de cold-flow est une coupe cylindrique, percée au fond. On place dans ce dispositif environ $40g \pm 4g$ de gomme préalablement préparée sous forme de pastille (2 cm d'épaisseur et 52 mm de diamètre). Sur la pastille de gomme, on positionne un piston calibré de 1 kg (± 5 g). L'ensemble est ensuite placé dans une étuve, stabilisée thermiquement à 25 100°C $\pm 0,5$ °C.

Pendant la première heure en étuve, les conditions de mesures ne sont pas stabilisées.

Après une heure, on découpe donc le produit qui s'est extrudé et on le jette.

- 30 La mesure dure ensuite 6 heures ± 5 mn, pendant lesquelles le produit est laissé en étuve. A la fin des 6 heures, il faut récupérer l'échantillon de produit extrudé en le découpant au ras de la surface du fond. Le résultat de l'essai est le poids de gomme pesé en grammes.

Viscosité Mooney :

La viscosité Mooney ML (1+4) à 100 °C est mesurée selon la norme ASTM D-1646.

- 35 Un consistomètre oscillant est utilisé tel que décrit dans la norme ASTM D-1646. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e. avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100 °C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en « unité Mooney » (UM, avec 1 UM = 0,83 N.m).

Taux de cristallinité des polymères :

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

Synthèse des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène :

Dans un réacteur de 70 L contenant du méthylcyclohexane (64 L), de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans les proportions molaires 81/29, on ajoute du butyloctylmagnésium (BOMAG) dans les teneurs indiquées dans le tableau 1, puis le système catalytique dans les teneurs indiquées dans le tableau 1. A ce moment, la température de réaction est régulée à une température indiquée dans le tableau 1 et la réaction de polymérisation démarre. La réaction de polymérisation se déroule à une pression constante également indiquée dans le tableau 1. Le réacteur est alimenté tout au long de la polymérisation en éthylène et en 1,3-butadiène dans les proportions molaires 81/29. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré après un stripping à la vapeur d'eau et séchage jusqu'à masse constante. La masse pesée permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h).

Le système catalytique est un système catalytique préformé. Il est préparé dans le méthylcyclohexane à partir d'un métallocène, le $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ à 0.0065 mol/L, d'un co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) dont le ratio molaire BOMAG/Nd = 2.2, et d'un monomère de préformation, le 1,3-butadiène dont le ratio molaire 1,3-butadiène/Nd = 90. Le milieu est chauffé à 80°C sur une durée de 5h. Il est préparé selon une méthode de préparation conforme au paragraphe II.1 de la demande de brevet WO 2017093654 A1.

Les essais 1 à 9 se différencient les uns des autres par la quantité de co-catalyseur utilisé, par la pression de polymérisation et par la température de polymérisation. La température de polymérisation étant 105°C, les essais 1 et 2 sont des exemples conformes à l'invention, alors que les essais 3 à 9 conduits à 60°C et à 80°C sont des exemples non conformes à l'invention.

Résultats :

Les caractéristiques des copolymères figurent dans le tableau 2.

Parmi les copolymères non conformes à l'invention (essais 3 à 9), les copolymères des essais 3, 4 et 9 ont des valeurs de cold-flow très faibles et donc présentent une très faible propension à s'écouler dans le temps sous leur propre poids. Mais ce résultat est obtenu pour des valeurs de viscosité Mooney élevées, notamment supérieures à 80. Or il est connu que l'utilisation d'un polymère de trop forte viscosité Mooney dans une composition de caoutchouc peut rendre la composition de caoutchouc difficile à extruder, ainsi que requérir de fortes énergies de mélangeage pour l'incorporation d'ingrédients dans le polymère.

Les essais 5 à 8 montrent que l'obtention de copolymères de plus faible viscosité Mooney est possible, mais au prix d'un coût catalytique plus élevé et de propriétés défavorables pour le stockage. En effet, les essais 3 à 9 montrent que la synthèse de copolymères de plus faible viscosité Mooney requiert l'utilisation d'une quantité plus importante de co-catalyseur et

5 s'accompagne inévitablement d'une augmentation des valeurs de cold-flow.

Les copolymères selon l'invention (essais 1 et 2) ne présentent pas les inconvénients cités.

Pour une même valeur de viscosité Mooney visée que celle de leurs homologues synthétisés à plus faibles températures (essais 3 à 9), ils sont obtenus avec une quantité de co-catalyseur bien inférieure et présentent une valeur de cold-flow bien inférieure. Par conséquent, les

10 copolymères selon l'invention présentent un compromis amélioré entre leur aptitude à être mis en œuvre et leur propension à s'écouler tout en permettant de réduire le coût catalytique de leur synthèse. Les copolymères selon l'invention ont la particularité d'être branchés, alors que les copolymères des essais 3 à 9 sont des polymères linéaires, comme le mettent en évidence les valeurs de viscosité inhérente des copolymères.

15 Tableau 1

Essai	Métallocène (mmol)	Co-catalyseur (mmol)	P (bars)	T° (°C)	Conversion (%)	Activité (kg/mol.h)
1	5.62	25.00	8.5	105	91.8	518
2	5.66	16.06	6.3	105	90.8	570
3	5.66	24.10	8.4	80	93.2	445
4	5.66	25.10	8.6	80	91.7	480
5	5.66	27.10	8.7	80	91.9	441
6	5.66	29.08	8.5	80	90.9	432
7	5.66	32.06	8.6	80	92.8	459
8	5.66	34.60	8.6	80	92.6	444
9	5.66	25.10	8.5	60	87.2	245

Tableau 2

Essai	Ethylène (% mol)	1,2-cyclohexanediyle (% mol)	ML(1+4) 100°C	η_{inh} (dL/g)	CF(1+6) 100°C	Cristallinité (%)
1	78.3	10.0	33	1.0730	13.99	3.0
2	78.8	9.8	77.9	1.3945	1.00	4.5
3	76.7	7.6	101.7	1.6286	2.29	3.9
4	76.8	7.5	85	1.5658	3.29	3.3
5	76.7	7.5	67	1.4543	6.83	4.0
6	76.9	7.7	52.3	1.3787	9.07	3.9
7	76.7	7.5	43.5	1.2905	12.79	3.5
8	76.9	7.7	36.3	1.3637	17.23	2.6
9	75.0	2.7	121.9	1.8303	1.95	2.9