

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 130 838**

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

②1 N° d'enregistrement national : **21 14103**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 10 M 169/04** (2022.01), C 10 M 143/00, C 10 M 101/
00, C 10 N 30/02, C 10 N 30/08, C 10 N 40/25

①2

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 composition lubrifiante.

②2 Date de dépôt : 21.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 22.12.23 Bulletin 23/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite par actions — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *NGO ROBERT, THUILLIEZ JULIEN et
SOUCHARD THIBAUD.*

⑦3 Titulaire(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite par actions.*

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

FR 3 130 838 - B1



Description

Titre de l'invention : composition lubrifiante

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des compositions lubrifiantes contenant une huile de base minérale et destinées à être utilisées en tant qu'huiles de moteur pour améliorer la performance des moteurs.
- [0002] Les huiles de moteur, compositions lubrifiantes contenant des huiles de base minérales, sont utilisées dans un moteur pour minimiser à froid les pertes énergétiques causées par des frottements dans le moteur et pour maintenir à chaud un film continu de lubrifiant sur les éléments lubrifiés du moteur. Il est important que la viscosité de la composition lubrifiante diminue le moins possible pendant le fonctionnement à chaud pour éviter la rupture du film lubrifiant. Pour assurer à la fois ces deux fonctions à froid et à chaud, il est souhaitable de disposer d'une composition lubrifiante qui présente la plus faible variation de viscosité avec la température. Comme un indice de viscosité élevé garantit une baisse moindre de la viscosité lorsque la température augmente, il est donc recherché des compositions lubrifiantes possédant un indice de viscosité élevé.
- [0003] Les huiles de base minérales représentent un constituant majeur des compositions lubrifiantes telles que les huiles de moteur. La viscosité d'une huile de base minérale diminue avec une augmentation de la température et augmente avec une diminution de la température. Il s'ensuit que la viscosité d'une composition lubrifiante contenant majoritairement une huile de base minérale voit également sa viscosité varier avec la température.
- [0004] Pour amoindrir cette influence de la température sur la viscosité d'une composition lubrifiante, il est connu d'ajouter des additifs à une huile de base minérale. Ces additifs dits améliorants d'indice de viscosité (en anglais « viscosity improver » ou « viscosity index improver ») ont un rôle d'épaississement sélectif de la composition lubrifiante lorsque la température augmente pour remédier partiellement à la chute de la viscosité notée à chaud. Ils augmentent généralement la viscosité à haute température pour contrer la diminution de viscosité de l'huile de base minérale sans l'augmenter significativement à basse température. Les améliorants d'indice de viscosité sont généralement des polymères. Les deux grandes familles de polymères commercialisés comme améliorants d'indice de viscosité sont les polymères à fonction ester comme les poly(méth)acrylates et les polymères hydrocarbonés comme les polyisobutylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène également appelés OCP, les copolymères de diène et de styrène hydrogénés, ainsi que les polydiènes hydrogénés. Néanmoins, il existe toujours un besoin d'améliorer encore l'indice de viscosité des compositions lubrifiantes contenant une huile de base minérale telles que les huiles de moteur.

[0005] La Demanderesse a découvert une nouvelle composition lubrifiante qui présente un indice de viscosité amélioré.

[0006] Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition lubrifiante qui comprend une huile de base minérale et un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui contient plus de 90% à moins de 97% en mole d'unités éthylène et qui a un taux de cristallinité supérieur à 30% et inférieur à 45%.

Description détaillée

[0007] 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").

[0008] 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 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.

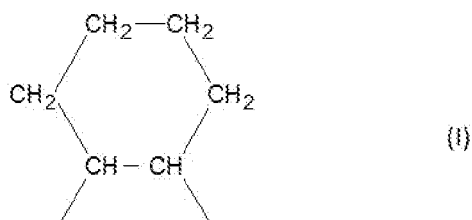
[0009] Dans la présente invention, les taux molaires (exprimés en pourcentage molaire) en une unité dans le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène utile aux besoins de l'invention sont calculés par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane qui sont présentes dans le copolymère. Le nombre de moles d'unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère peut être égal à 0 ou différent de 0.

[0010] Le copolymère entrant dans la composition lubrifiante conforme à l'invention a pour caractéristique d'être un copolymère d'éthylène et de 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. Le copolymère contient donc des unités éthylène et des unités butadiène. Dans le copolymère utile aux besoins de l'invention, le taux molaire en unités éthylène est supérieur à 90% et inférieur à 97%. De manière connue, une unité éthylène est une unité monomère de motif $-(CH_2-CH_2)-$. De préférence, le taux molaire en unités éthylène dans le copolymère est de 92% à 95%.

[0011] Le copolymère contient des unités butadiène. De manière connue, une unité butadiène est une unité monomère de motif $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$ ou $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ selon que le monomère 1,3-butadiène s'insère dans la chaîne polymère au cours de la réaction de polymérisation par une addition 2,1 ou 1,4. De préférence, le copolymère contient des unités 1,2-butadiène de formule $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$.

[0012] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le copolymère contient aussi des unités 1,2-cyclohexane. La présence de ces motifs cycliques hydrocarbonés saturés à 6 membres dans le copolymère résulte d'une insertion très particulière de l'éthylène et du 1,3-butadiène lors de leur copolymérisation, comme cela est par exemple décrit dans le document WO 2007054224. Une unité 1,2-cyclohexane répond à la formule (I).

[0013]



[0014] De préférence, le taux molaire en unité 1,2-cyclohexane dans le copolymère est supérieur à 1%, préférentiellement supérieur ou égal à 2%. De préférence, le taux molaire en unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère est inférieur à 4%.

[0015] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux molaire en unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère est supérieur à 1% et inférieur à 4%.

[0016] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le taux molaire en unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère est supérieur ou égal à 2% et inférieur à 4%.

[0017] De préférence, le taux molaire en unité butadiène dans le copolymère est supérieur à 1%, préférentiellement supérieur ou égal à 2%. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le taux molaire en unité butadiène dans le copolymère est préférentiellement inférieur à 5%.

[0018] De préférence, plus de 30% en mole des unités butadiène dans le copolymère sont des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$. Lorsque le copolymère contient des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, préférentiellement plus de 50%, plus préférentiellement plus de 80% en mole des unités 1,4-butadiène sont de configuration trans. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le copolymère contient préférentiellement des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$ et des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

[0019] Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolymère conforme à l'invention est un copolymère statistique.

[0020] Le copolymère utile aux besoins de l'invention a aussi pour caractéristique de présenter un taux de cristallinité supérieur à 30% et inférieur à 45%. De préférence, le taux de cristallinité du copolymère est supérieur à 35%. De préférence, le taux de cris-

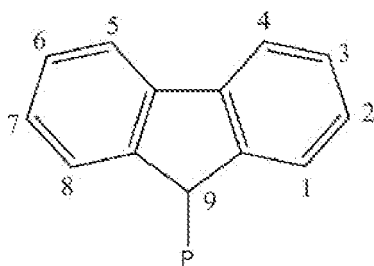
tallinité du copolymère est inférieur à 43%.

- [0021] De préférence, le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre, M_n , supérieure à 8000 g/mol, préférentiellement supérieure à 10000 g/mol.
- [0022] De préférence, le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 200 000 g/mol, préférentiellement inférieure ou égale à 150 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure ou égale à 130 000 g/mol, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 100 000 g/mol.
- [0023] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le copolymère conforme à l'invention a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 8000 g/mol et inférieure à 130 000 g/mol.
- [0024] Selon un mode de réalisation particulièrement plus préférentiel de l'invention, le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 10000 g/mol et inférieure à 100 000 g/mol.
- [0025] Le copolymère présente de préférence une dispersité \mathcal{D} , égale à M_w/M_n (M_w étant la masse molaire moyenne en poids) supérieure à 1 et inférieure à 5 préférentiellement inférieure à 4, plus préférentiellement inférieure à 3. Les valeurs de M_n , M_w et \mathcal{D} sont mesurées par analyse de chromatographie à exclusion de taille avec un étalonnage polystyrène.
- [0026] Le copolymère a préférentiellement une température de fusion supérieure ou égale à 97°C, plus préférentiellement une température de fusion supérieure à 97°C.
- [0027] Le copolymère conforme à l'invention peut être préparé par copolymérisation d'éthylène et du 1,3-diène en présence d'un système catalytique. Le système catalytique comprend un métallocène de formule (II) et un organomagnésien
- $$P(Cp^1Cp^2)Nd(BH_4)_{(1+y)}L_y-N_x \text{ (II)}$$
- 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^1R^2 , Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle,
 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 potassium,
 N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane.
- [0028] Dans la formule (II), 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

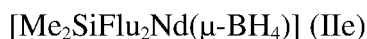
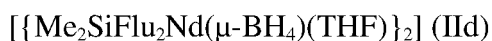
P, désigné sous le terme de pont, répond à la formule ZR^1R^2 , Z représentant un atome de silicium, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, le pont P est de formule SiR^1R^2 , R^1 et R^2 , étant identiques et tels que définis précédemment. De manière encore plus préférentielle, P répond à la formule $SiMe_2$.

[0029] A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone. Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes que sont les fluorènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

[0030] A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer plus particulièrement les groupes 2,7-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.



[0031] De préférence, Cp^1 et Cp^2 sont identiques. Avantagusement, dans la formule (II) 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 (IIa), (IIb), (IIc), (IId) ou (IIe) dans lesquelles le symbole Flu présente le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$.



[0032] 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 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 R⁴ contiennent 2 à 10 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, R³ et R⁴ représentent chacun un alkyle. L'organomagnésien est avantageusement un dialkylmagnésien, mieux le butyléthylmagnésium ou le butyloctylmagnésium, encore mieux le butyloctylmagnésium.

- [0033] 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.
- [0034] 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 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.
- [0035] 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.
- [0036] 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. En particulier, les solvants sont généralement purifiés, par exemple de manière connue par distillation, par traitement sur des colonnes d'alumine, par bullage d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon ou par traitement avec un composé organométallique tel qu'un organolithien, un organomagnésien ou un organoaluminique.
- [0037] Le système catalytique est généralement introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et les monomères.

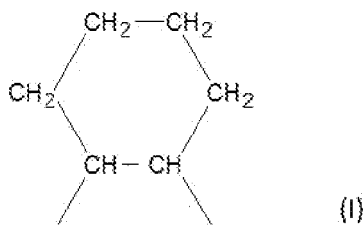
- [0038] Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température allant de 20 à 80°C pendant 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.
- [0039] 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 tout de suite après sa synthèse dans le procédé de synthèse du copolymère conforme à l'invention ou être stocké sous atmosphère inerte, notamment à une température allant de -20°C à la température ambiante (23°C), avant son utilisation dans le procédé de synthèse du copolymère conforme à l'invention.
- [0040] 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 manipulation des monomères, du système catalytique et du ou des solvants de polymérisation se font dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte.
- [0041] La polymérisation est conduite de préférence en solution, en procédé continu, semi-continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Les monomères peuvent être introduits dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le système catalytique ou inversement le système catalytique peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et les monomères. Les monomères 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 25 à 120°C, préférentiellement 30 à 100°C.

- [0042] Au cours de la polymérisation de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans un réacteur de polymérisation, un ajout continu d'éthylène et du 1,3-butadiène 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 copolymères statistiques.
- [0043] 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 exemple l'éthanol. Le copolymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier, par exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.
- [0044] Le copolymère utile aux besoins de l'invention qui est constitutif de la composition lubrifiante peut être un mélange de copolymères tels que définis précédemment qui se différencient les uns des autres par leur taux de cristallinité, leur microstructure, leur macrostructure. Le copolymère est typiquement ajouté à une huile de base minérale pour former une composition lubrifiante conforme à l'invention. Comme huiles de base minérales qui peuvent convenir, on peut citer les huiles de base du groupe I, les huiles de base du groupe II et les huiles de base du groupe III, et leurs mélanges. Les groupes I à III sont définis de manière connue selon l'« American Petroleum Institute » (API) dans sa publication « API N° 1509 Engine Oil Licensing and Certification Système, Appendix E, 14th Edition » de décembre 1996. Les huiles de base minérale sont obtenues typiquement par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, éventuellement suivies d'opérations de raffinage.
- [0045] Le taux du copolymère ajouté à l'huile de base minérale est ajusté par l'homme du métier selon la nature de l'huile de base minérale, selon les caractéristiques du copolymère comme sa teneur en unités éthylène, son taux de cristallinité, sa teneur en unité cyclohexane, sa masse molaire moyenne en nombre, et bien sûr selon l'usage de la composition lubrifiante. Le taux massique du copolymère dans la composition lubrifiante ou du mélange de copolymères utiles aux besoins de l'invention dans la composition lubrifiante peut aller jusqu'à 5% en poids de la composition lubrifiante, par exemple de 0.01 à 5% en poids de la composition lubrifiante, préférentiellement de 0.05 à 2% en poids de la composition lubrifiante. De préférence, l'huile de base minérale est une huile de base du groupe I.
- [0046] Le mélange formé par l'huile de base et le copolymère constitue une composition lu-

brifiante qui peut contenir par ailleurs d'autres additifs traditionnellement utilisés dans une huile de moteur tels que des détergents et dispersants, des antioxydants, des composés ayant une action contre la formation de rouille, de mousse, de gel.

- [0047] La composition lubrifiante conforme à l'invention présente des propriétés d'épaississement sélectif en fonction de la température à l'instar des huiles de moteur contenant des améliorants de viscosité traditionnellement utilisés tels que des copolymères d'éthylène et de propylène. Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent s'avérer même plus performantes vis-à-vis de leur sélectivité en température que les compositions lubrifiantes contenant des copolymères d'éthylène et de propylène contenant généralement au plus 50% en mole d'unités éthylène, typiquement utilisés comme additifs épaississants des huiles de base. En effet, un indice de viscosité au moins aussi important, voire plus important est obtenu en mélangeant une huile de base minérale avec un copolymère utile aux besoins de l'invention plutôt qu'avec un copolymère d'éthylène et de propylène. Cette augmentation de performance est attribuée à la fois à la teneur molaire élevée en unité éthylène dans le copolymère utile aux besoins de l'invention et à son taux de cristallinité.
- [0048] De préférence, la composition lubrifiante conforme à l'invention est une huile de moteur.
- [0049] En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 32 :
- [0050] Mode 1 : Composition lubrifiante qui comprend une huile de base minérale et un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui contient plus de 90% à moins de 97% en mole d'unités éthylène et qui a un taux de cristallinité supérieur à 30% et inférieur à 45%.
- [0051] Mode 2 : Composition lubrifiante selon le mode 1 dans laquelle le taux de cristallinité du copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène est supérieur à 35%.
- [0052] Mode 3 : Composition lubrifiante selon le mode 1 ou 2 dans laquelle le taux de cristallinité du copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène est inférieur à 43%.
- [0053] Mode 4 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient de 92% à 95% en mole d'unités éthylène.
- [0054] Mode 5 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 4 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$.
- [0055] Mode 6 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 5 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient des unités 1,2-cyclohexane, motifs cycliques de formule (I).



- [0056] Mode 7 : Composition lubrifiante selon le mode 6 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient des unités 1,2-cyclohexane à un taux molaire supérieur à 1%.
- [0057] Mode 8 : Composition lubrifiante selon le mode 7 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient des unités 1,2-cyclohexane à un taux molaire supérieur ou égal à 2%.
- [0058] Mode 9 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 6 à 8 dans laquelle le taux molaire des unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère est inférieur à 4%.
- [0059] Mode 10 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 6 à 9 dans laquelle le taux molaire des unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère est supérieur ou égal à 2% et inférieur à 4%.
- [0060] Mode 11 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans laquelle le copolymère contient plus de 1% en mole d'unités butadiène.
- [0061] Mode 12 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 11 dans laquelle le copolymère contient au moins 2% en mole d'unités butadiène.
- [0062] Mode 13 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 12 dans laquelle le copolymère contient moins de 5% en mole d'unités butadiène.
- [0063] Mode 14 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 13 dans laquelle plus de 30% en mole des unités butadiène dans le copolymère sont des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$.
- [0064] Mode 15 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 14 dans laquelle le copolymère contient des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ et plus de 50% des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ sont de configuration trans.
- [0065] Mode 16 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans laquelle le copolymère contient des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ et plus de 80% des unités 1,4 butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ sont de configuration trans.
- [0066] Mode 17 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 16 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 8000 g/

- mol.
- [0067] Mode 18 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 17 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 10000 g/mol.
- [0068] Mode 19 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 18 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 200 000 g/mol.
- [0069] Mode 20 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 19 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 150 000 g/mol.
- [0070] Mode 21 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 20 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 130 000 g/mol.
- [0071] Mode 22 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 21 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 100 000 g/mol.
- [0072] Mode 23 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 22 dans laquelle le copolymère a une dispersité D supérieure à 1 et inférieure à 5.
- [0073] Mode 24 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 23 dans laquelle la dispersité du copolymère est supérieure à 1 et inférieure à 4.
- [0074] Mode 25 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 24 dans laquelle la dispersité du copolymère est supérieure à 1 et inférieure à 3.
- [0075] Mode 26 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 25 dans laquelle le copolymère a une température de fusion supérieure ou égale à 97°C.
- [0076] Mode 27 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 26 dans laquelle le copolymère est un copolymère statistique.
- [0077] Mode 28 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 26 dans laquelle l'huile de base minérale est une huile du groupe I, une huile du groupe II ou une huile du groupe III.
- [0078] Mode 29 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 28 dans laquelle l'huile de base minérale est une huile du groupe I.
- [0079] Mode 30 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 29 dans laquelle composition est une huile de moteur.
- [0080] Mode 31 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 30 dans laquelle le taux massique du copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène varie dans un domaine allant de 0.01 à 5% en poids de la composition lubrifiante.
- [0081] Mode 32 : Composition lubrifiante selon l'un quelconque des modes 1 à 31 dans laquelle le taux massique du copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène varie dans un

domaine allant de 0.05 à 2% en poids de la composition lubrifiante.

- [0082] 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

- [0083] Détermination de la microstructure des polymères :

La spectroscopie RMN haute résolution des polymères a été effectuée sur un spectromètre Bruker 600 Avance III HD opérant à 600 MHz équipé d'une sonde CP2.1 BBO 600S3 pour le proton. Les acquisitions sont faites à 368 K.

L'orthodichlorobenzène (o-DCB) est utilisé comme solvant. Les échantillons ont été analysés à une concentration d'environ 1 % en masse pour les analyses en RMN du proton (RMN ¹H). Les déplacements chimiques sont déterminés relativement au signal proton de l'orthodichlorobenzène fixé à 7,2 ppm. Une analyse 2D a été réalisée en utilisant la séquence suivante : **HSQC** : Pulse program ; hsqcetgpsi2 « HSQC avec gradients » ; SW1 : 180 ppm (¹³C) SW2 : 12 ppm (¹H) ; d1 : 10 s ; Impulsion 90 ° « hard » ¹H P1 = 13 μs et 16 W et ¹³C P2 = 26 μs et 84 W ; Gradient : SMSQ10.100.

- [0084] La détermination de la microstructure des copolymères est définie dans la littérature, selon l'article de Llauro *et al.*, *Macromolecules* **2001**, 34, 6304-6311.

- [0085] Détermination de la macrostructure des polymères :

On utilise la chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography). On rappelle que la SEC permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et la dispersité ($D = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

- [0086] Préparation du polymère : Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé, dans du 1,2,4-trichlorobenzène contenant 300 ppm de BHT (« butylated hydroxytoluène » ou hydroxytoluène butylé), à une concentration d'environ 1 g/l. La solution est agitée pendant 2h à 160°C avant injection, l'appareil chromatographe utilisé est équipé d'un système de filtration en ligne.

- [0087] Analyse SEC : On utilise la chromatographie d'exclusion stérique à haute température ou SEC-HT. L'appareillage utilisé est un chromatographe «GPC-IR» équipé d'un détecteur à infrarouge « IR-6 » de « Polymer Char ». La détection est effectuée

par le détecteur IR sur les bandes de vibrations des groupements CH₂ et CH₃. On utilise un jeu de 3 colonnes de référence commerciale « Mixed BN-LS » de « Polymer Char ». Le solvant d'élution est du 1,2,4-trichlorobenzène contenant 300 ppm de BHT. Le débit est de 1mL/min, la température du système est de 160°C et la durée d'analyse de 90 minutes (min).

[0088] Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 200 µL. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « GPC-one » de « Polymer Char ».

[0089] Les masses molaires moyennes sont déterminées à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

[0090] Détermination du taux de cristallinité des polymères et de leur point de fusion :

Le taux de cristallinité et le point de fusion sont déterminés par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les analyses sont effectuées sur un appareil DSC « NETZSCH DSC 214 Polyma » calibré à l'indium. Cet appareil dispose d'une plage de température allant de -150 à 700 °C. Un ordinateur intégré à la DSC pilote l'appareil à l'aide du logiciel Proteus de chez Netzsch. L'échantillon (10 mg environ) est pesé et scellé dans un creuset en aluminium de 40 µL. Le creuset est percé avec une fine aiguille juste avant la mesure. Les échantillons sont analysés sous hélium à 40 mL/min suivant une méthode dynamique comportant 7 paliers de température :

Palier 1 : refroidissement de 25°C à -150°C à 50°C/min ; Palier 2 : isotherme à -150°C pendant 5 min ; Palier 3 : chauffage de -150°C à 200°C à 20°C/min ; Palier 4 : isotherme à 200°C pendant 5 min ; Palier 5 : refroidissement de 200°C à -150°C à 20°C/min ; Palier 6 : isotherme à -150°C pendant 5 minutes ; Palier 7 : chauffage de -150°C à 200°C à 20°C/min.

[0091] Les quatre premiers paliers permettent d'effacer le passé thermique de l'échantillon. Les mesures de la température de fusion (T_f) se font sur le 7^{ème} palier. Le 7^{ème} palier est également conservé pour obtenir des informations sur la cristallisation de l'échantillon et déterminer le taux de cristallinité.

Les valeurs de T_f sont déterminées en appliquant le retraitement de données du logiciel « Proteus » de chez « Netzsch ». Le taux de cristallinité est déterminé en utilisant la norme ISO 11357-3 : 2011 pour mesurer 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 293 J/g (source : B. Wunderlich, Thermal analysis, Academic Press, 1990, 281).

[0092] Détermination de la viscosité des compositions lubrifiantes :

Les résultats d'indice de viscosité sont présentés en base 100 par rapport à un témoin. Le témoin consiste en la même huile de base qui est utilisée dans les compositions lubrifiantes. L'indice de viscosité est mesuré selon la norme ASTM D2270.

[0093] Préparation des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène :

Les copolymères sont préparés selon un procédé semi-continu, c'est un dire un procédé dit « batch alimenté ». Dans un réacteur de 80 L contenant du méthylcyclohexane (60 L) et chauffé à 100°C, on introduit de l'éthylène et du 1,3-butadiène selon un ratio massique donné dans le tableau 1 jusqu'à atteindre 6 bars de pression dans le réacteur maintenu à 100°C. On injecte dans le réacteur une solution de butyloctylmagnésium (BOMAG) à 0.88 mol/L dans le méthylcyclohexane, puis le système catalytique (2.66 mmol équivalent de Nd, soit 1.7 g de système catalytique). La température de réaction est réglée à une température de 100°C, la pression dans le réacteur augmente à 8 bars et la réaction de polymérisation démarre. La réaction de polymérisation se déroule à une pression constante de 8 bars. Le réacteur est alimenté tout au long de la réaction de polymérisation en éthylène et en 1,3-butadiène selon le ratio massique donné en éthylène et en 1,3-butadiène. Les conditions pour chacune des synthèses des polymères figurent dans le tableau 1, notamment le ratio massique en éthylène et en 1,3-butadiène et la quantité de solution de BOMAG.

[0094] 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 est égal à 2.2, et d'un monomère de préformation, le 1,3-butadiène dont le ratio molaire 1,3-butadiène/Nd est égal à 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.

[0095] Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté le métallocène de formule $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}_2]$ qui peut être préparé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2007054224. Le butyloctylmagnésium BOMAG (20% en masse dans l'heptane, $C = 0,88 \text{ mol L}^{-1}$) provient de Lanxess et est stocké dans une bonbonne métallique sous atmosphère inerte. 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 méthylcyclohexane provenant de chez BioSolve est séché et purifié sur colonne d'alumine dans une fontaine à solvant provenant de chez mBraun et utilisés en atmosphère inerte. Toutes les réactions sont effectuées en atmosphère inerte.

[0096] La conversion de la réaction de polymérisation est mesurée par extrait sec, et lorsque la masse de 6 kg de polymère est atteinte, l'injection des monomères dans le réacteur est stoppée. 152 mL d'éthanol à 1 mol/L sont injectés pour stopper la réaction de polymérisation. 226 mL d'un antioxydant, Irganox 1520L à 218 g/L sont injectés dans le réacteur. Le contenu du réacteur est transféré dans un autre réacteur dit « réacteur de stripping » pour éliminer par entraînement à la vapeur le solvant tout en maintenant

une température de 100°C. Le copolymère est récupéré, puis séché pendant 48 heures en étuve à 60°C sous vide et balayage d'azote.

[0097] La masse pesée de copolymère 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).

[0098] Les caractéristiques de macrostructure des polymères figurent dans le tableau 1, celles de microstructure ainsi que la température de fusion et le taux de cristallinité dans le tableau 2. Le taux des unités est exprimé en pourcentage molaire calculé par rapport au nombre de moles total d'unités éthylène, butadiène et 1,2-cyclohexane.

[0099] [Tableaux1]

Exemple	Ratio massique butadiène/éthylène (g/g)	BOMA G (mL)	Activité kg/mol/h	Polymère	Mn (SEC) g/mol	\bar{D}
1	0.14	182	984	Poly 1	13500	2.2
2	0.14	67.5	981	Poly 2	20200	2.3
3	0.14	36.9	1211	Poly 3	72800	2.0
4	0.09	182	1457	Poly 4	12800	2.4
5	0.09	67.5	1503	Poly 5	18100	2.3

[0100] Tableau 2 :

Polymère	Unité éthylène	Unité 1,2-cyclohexane	Unités 1,2-butadiène	Unités 1,4-butadiène	Tf (°C)	Cristallinité (%)
Poly 1	93.7	3.4	1.4	1.5	99	43
Poly 2	93.4	3.8	1.3	1.5	100	41
Poly 3	92.7	3.2	2.6	1.5	97	37
Poly 4	95.8	2.2	1.1	0.9	116	46
Poly 5	95.0	2.8	1.1	1.1	116	39

[0101] Préparation des compositions lubrifiantes contenant une huile de base 100 :

Six compositions lubrifiantes sont préparées selon le mode opératoire suivant :

Dans une bouteille stérilisée de 250 mL contenant 200 g d'une huile de base minérale CORE™ 100 de groupe I sont introduits 1 g de polymère. La bouteille stérilisée est capsulée et mise sous agitation dans un bain thermostaté à 90°C pendant 12 heures. La viscosité du mélange résultant est mesurée à 100°C. Les polymères sont les polymères

Poly 1, Poly 2, Poly 3, Poly 4 et Poly 5 ainsi qu'un polymère OCP commercialisé par la société Lubrizol sous la référence « 7077 », copolymère d'éthylène et de propylène à environ 50% molaire d'éthylène et un taux de cristallinité de 2.3%.

[0102] Les compositions C2 à C6 contiennent chacune une huile de base 100 et un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène. La composition C5 n'est pas conforme à l'invention, car le copolymère a un taux de cristallinité de 46%. Les compositions C2 à C4 et C6 sont conformes à l'invention. La composition C1 qui contient aussi l'huile de base 100 est une composition de référence, puisqu'elle contient un copolymère OCP, copolymère d'éthylène et de propylène « 7077 » de la société Lubrizol, additif couramment utilisé dans les huiles de moteur. L'huile de base « CORE™ 100 » est une huile de base minérale de groupe I commercialisée par la société Exxon et est couramment utilisée comme huile de base dans les huiles de moteur. Son indice de viscosité est de 96.

[0103] Les valeurs des indices de viscosités sont présentées dans le tableau 3.

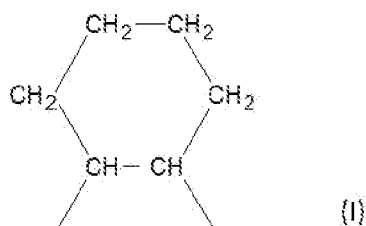
[0104] [Tableaux3]

Composition lubrifiante	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Améliorant de viscosité	OCP	Poly 1	Poly 2	Poly 3	Poly 4	Poly 5
VI	103	96	119	150	50	107

[0105] Il est observé que les compositions lubrifiantes conformes à l'invention ont un indice de viscosité supérieure à celle de l'huile de base 100 et sont donc efficaces en tant qu'huile de moteur. Par ailleurs, il est noté que les indices de viscosité des compositions C3, C4 et C6 sont supérieurs à l'indice de viscosité de la composition de référence C1. De manière surprenante, les compositions lubrifiantes C3, C4 et C6 qui contiennent un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène dont le taux de cristallinité est inférieur à 43% s'avèrent même plus performantes que la composition lubrifiante C1 contenant un copolymère OCP.

Revendications

- [Revendication 1] Composition lubrifiante qui comprend une huile de base minérale et un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène qui contient plus de 90% à moins de 97% en mole d'unités éthylène et qui a un taux de cristallinité supérieur à 30% et inférieur à 45%.
- [Revendication 2] Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle le taux de cristallinité du copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène est supérieur à 35%.
- [Revendication 3] Composition lubrifiante selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le taux de cristallinité du copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène est inférieur à 43%.
- [Revendication 4] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient de 92% à 95% en mole d'unités éthylène.
- [Revendication 5] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient des unités 1,2-butadiène de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$.
- [Revendication 6] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contient des unités 1,2-cyclohexane, motifs cycliques de formule (I), de préférence à un taux molaire supérieur à 1%, de manière plus préférentielle à un taux molaire supérieur ou égal à 2%.



- [Revendication 7] Composition lubrifiante selon la revendication 6 dans laquelle le taux molaire des unités 1,2-cyclohexane dans le copolymère est inférieur à 4%.
- [Revendication 8] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle le copolymère contient plus de 1% en mole d'unités butadiène, préférentiellement au moins 2% en mole d'unités butadiène.
- [Revendication 9] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le copolymère contient moins de 5% en mole d'unités butadiène.

- [Revendication 10] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 8000 g/mol, préférentiellement supérieure à 10000 g/mol.
- [Revendication 11] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 200 000 g/mol, préférentiellement inférieure à 150 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 130 000 g/mol, encore plus préférentiellement inférieure à 100 000 g/mol.
- [Revendication 12] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle le copolymère est un copolymère statistique.
- [Revendication 13] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle l'huile de base minérale est une huile du groupe I, une huile du groupe II ou une huile du groupe III.
- [Revendication 14] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, laquelle composition est une huile de moteur.
- [Revendication 15] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle le taux massique du copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène varie dans un domaine allant de 0.01 à 5% en poids de la composition lubrifiante.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

US 2012/101017 A1 (DUGGAL AKHILESH [US])
26 avril 2012 (2012-04-26)

US 2005/003974 A1 (BRIGGS STUART [US] ET
AL) 6 janvier 2005 (2005-01-06)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT