

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/087698 A1

(43) Date de la publication internationale
20 juin 2013 (20.06.2013)

W I P O I P C T

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 7/18 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
C08K3/36 (2006.01)

(74) Mandataire : COHEN, Sylvia; Manufacture Française des
Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux,
DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FER-
RAND Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/075239

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2012 (12.12.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1161 781 16 décembre 2011 (16.12.2011) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 Cours Sablon,
F-63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RE-
CHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route
Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs : LONGCHAMBON, Karine; MANUFAC-
TURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHE-
LIN, DGD/PI - F35 -Ladoux, F-63040 CLERMONT-FER-
RAND Cedex 9 (FR). ARAUJO DA SILVA, José Carlos;
MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES
MICHELIN, DGD/PI - F35 -Ladoux, F-63040 CLER-
MONT-FERRAND Cedex 9 (FR). SEEBOTH, Nicolas;
MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES
MICHELIN, DGD/PI - F35 -Ladoux, F-63040 CLER-
MONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : BLOCKED MERCAPTOSILANE COUPLING AGENT

(54) Titre : AGENT DE COUPLAGE MERCAPTOSILANE BLOQUE

(57) Abstract : The invention relates to a blocked mercaptosilane having the following general formula I:
(HO)R¹Si—Z—S—C(=O)—A in which: - the symbols R¹, which may be identical or different, are each a monovalent hydrocarbon-based group chosen from linear or branched alkyls, cycloalkyls or aryls, having from 1 to 18 carbon atoms; - the symbol A is hydrogen or a monovalent hydrocarbon-based group chosen from linear or branched alkyls, cycloalkyls or aryls, having from 1 to 18 carbon atoms, and linear or branched alkoxyalkyls having from 2 to 8 carbon atoms; - the symbol Z is a divalent linker group comprising from 1 to 18 carbon atoms.

(57) Abrégé : L'invention concerne un mercaptosilane bloqué de formule générale I suivante : (HO) R¹Si —Z —S —C (= O) —A dans laquelle : - les symboles R¹, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone; - le symbole A représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone et les alkoxy alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 2 à 8 atomes de carbone; - le symbole Z représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone.



WO 2013/087698 A1

AGENT DE COUPLAGE MERCAPTOSILANE BLOQUE

La présente invention se rapporte aux agents de couplage mercaptosilanes, utilisables notamment pour le couplage de charges inorganiques renforçantes et d'élastomères diéniques dans des compositions de caoutchouc destinées par exemple à la fabrication de pneumatiques.

On sait que d'une manière générale, pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomérique sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à se désagglomérer, d'autre part à se disperser de façon homogène dans cette matrice.

De manière tout à fait connue, le noir de carbone présente de telles aptitudes, ce qui n'est en général pas le cas des charges inorganiques. En effet, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de charge inorganique ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomérique, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions ont pour conséquence néfaste de limiter la dispersion de la charge et donc les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charge inorganique/élastomère) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélangeage, étaient effectivement obtenues ; ces interactions tendent d'autre part à augmenter la consistance à l'état cru des compositions caoutchouteuses et donc à rendre leur mise en œuvre ("processabilité") plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré cependant nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite, sans pénalisation de leur résistance à l'usure. Ceci a été rendu possible notamment grâce à la découverte de nouvelles compositions de caoutchouc renforcées de charges inorganiques spécifiques qualifiées de "renforçantes", capables de rivaliser du point de vue renforçant avec un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, tout en offrant à ces compositions une hystérèse plus faible, synonyme d'une plus basse résistance au roulement pour les pneumatiques les comportant.

De telles compositions de caoutchouc, comportant des charges inorganiques renforçantes du type siliceuses ou alumineuses, ont par exemple été décrites dans les brevets ou demandes de brevet EP-A-0501227 (ou US-A-5227425), EP-A-0735088 (ou US-A-

5852099), EP-A-0810258 (ou US-A-5900449), EP-A-0881252, WO99/02590, WO99/02601, WO99/02602, WO99/28376, WO00/05300, WO00/05301.

On citera en particulier les documents EP-A-0501227, EP-A-0735088 ou EP-A-0881252
5 qui divulguent des compositions de caoutchouc diénique renforcées de silices précipitées
à haute dispersibilité, de telles compositions permettant de fabriquer des bandes de
roulement ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres
propriétés en particulier celles d'adhérence, d'endurance et de résistance à l'usure. De
telles compositions présentant un tel compromis de propriétés contradictoires sont
10 également décrites dans les demandes EP-A-0810258 et WO99/28376, avec à titre de
charges inorganiques renforçantes des charges alumineuses (alumine ou
(oxyde)hydroxydes d'aluminium) spécifiques à dispersibilité élevée, ou encore dans les
demandes WO00/73372 et WO00/73373 décrivant des oxydes de titane spécifiques du
type renforçants.

15 L'utilisation de ces charges inorganiques spécifiques, hautement dispersibles, à titre de
charge renforçante majoritaire ou non, a certes réduit les difficultés de mise en œuvre des
compositions de caoutchouc les contenant, mais cette mise en œuvre reste néanmoins
plus difficile que pour les compositions de caoutchouc chargées conventionnellement de
20 noir de carbone.

En particulier, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de
liaison, qui a pour fonction d'assurer la liaison entre la surface des particules de charge
inorganique et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au
25 sein de la matrice élastomérique.

On rappelle ici que par "agent de couplage" (charge inorganique/élastomère), on doit
entendre, de manière connue, un agent apte à établir une liaison suffisante, de nature
chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère diénique ; un tel
30 agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale
simplifiée "Y-W-X", dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier
physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être
35 établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes
hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface
lorsqu'il s'agit de silice);

- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier
physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, par exemple par
40 l'intermédiaire d'un atome de soufre;

- 3 -

- W représente un groupe divalent permettant de relier Y et X.

Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge inorganique qui, de manière connue, peuvent
5 comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère diénique.

Parmi les nombreux agents de couplage existants, les mercaptosilanes s'avèrent particulièrement intéressants, cependant étant donné leur très grande réactivité, on utilise
10 généralement des mercaptosilanes bloqués.

On rappelle ici que les mercaptosilanes bloqués, de manière bien connue de l'homme du métier, sont des précurseurs de silanes susceptibles de former des mercaptosilanes au cours de la préparation des compositions de caoutchouc (voir par exemple US
15 2002/01 15767 A1 ou la demande internationale WO 02/48256). Les molécules de ces précurseurs de silane, dénommées ci-après mercaptosilanes bloqués, ont un groupement bloquant à la place de l'atome d'hydrogène du mercaptosilane correspondant. Les mercaptosilanes bloqués sont susceptibles d'être débloqués par remplacement du groupement bloquant par un atome d'hydrogène, au cours du mélangeage et de la
20 cuisson, pour conduire à la formation d'un mercaptosilane plus réactif, défini comme un silane dont la structure moléculaire contient au moins un groupement thiol (-SH) (mercapto-) lié à un atome de carbone et au moins un atome de silicium. Ces agents de couplage de mercaptosilane bloqué sont ainsi généralement utilisés en présence d'activateur de mercaptosilane bloqué dont le rôle est d'amorcer, d'accélérer ou
25 d'amplifier l'activité du mercaptosilane bloqué, comme le précise notamment le brevet US 7 122 590.

Un tel activateur ou « agent débloquent » pour les compositions de caoutchouc pour pneumatique, est généralement constitué par une guanidine, en particulier la N,N'-diphenylguanidine, DPG.
30

La demanderesse a découvert de façon surprenante que des mercaptosilanes bloqués nouveaux et spécifiques qui, de manière inattendue, permettent de pallier l'ensemble de ces inconvénients et donc, en particulier, d'être utilisé en tant qu'agent de couplage des mercaptosilanes bloqués spécifiques, à la fois dépourvues ou quasiment dépourvues de
35 dérivés guanidiques, et dépourvues ou quasiment dépourvues de d'oxyde de zinc, permettaient d'obtenir un compromis de propriétés similaires à celui obtenu avec les mêmes mercaptosilanes en présence de dérivés guanidiques et d'oxyde de zinc.

On notera que la vulcanisation des élastomères diéniques par le soufre est largement
40 utilisée dans l'industrie du caoutchouc, en particulier dans celle du pneumatique. Pour

vulcaniser les élastomères diéniques, on utilise un système de vulcanisation relativement complexe comportant, en plus du soufre, divers accélérateurs de vulcanisation ainsi qu'un ou plusieurs activateurs de vulcanisation, tout particulièrement des dérivés du zinc tels que l'oxyde de zinc (ZnO), des sels de zinc d'acides gras tels que le stéarate de zinc.

- 5 Un objectif à moyen terme des manufacturiers de pneumatiques est de supprimer le zinc ou ses dérivés de leurs formulations de caoutchouterie, en raison du caractère relativement toxique connu de ces composés, notamment vis-à-vis de l'eau et des organismes aquatiques (classement R50 selon directive européenne 67/548/CE du 9 décembre 1996).

10

Il se trouve toutefois que la suppression de l'oxyde de zinc, spécifiquement dans des compositions de caoutchouc renforcées d'une charge inorganique telle que silice, pénalise très fortement les caractéristiques de mise en œuvre ("*processabilité*") des compositions de caoutchouc à l'état cru, avec une réduction du temps de grillage qui est rédhibitoire du point de vue industriel. On rappelle que le phénomène dit de "grillage" conduit rapidement, au cours de la préparation des compositions de caoutchouc dans un mélangeur, à des vulcanisations prématurées ("*scorching*"), à des viscosités à l'état cru très élevées, en fin de compte à des compositions de caoutchouc quasiment impossibles à travailler et à mettre en œuvre industriellement.

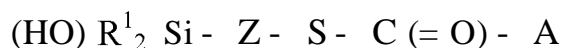
20

Ainsi la combinaison de ces quantités négligeables voire inexistantes de dérivés guanidiques et d'oxyde de zinc, dans des compositions comportant de la silice et des mercaptosilanes bloqués spécifiques à titre d'agent de couplage, permet étonnamment à l'agent de couplage de réagir sans nécessité la présence d'un agent débloquent et sans dégradation des propriétés de cette composition.

25

En conséquence un premier objet de l'invention est un mercaptosilane bloqué répondant à la formule générale (I):

30



dans laquelle :

- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone;
- le symbole A représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone et les alkoxyalkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;

35

- 5 -

le symbole Z représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

L'invention a d'autre part pour objet un procédé d'obtention d'un mercaptosilane formule
5 générale (I) qui comporte les étapes suivantes :

- on part d'un mercaptosilane bloqué (ci-après produit B) de formule (B):



10

- dans laquelle :

- RI, A et Z ont la même signification que dans la formule (I) ;

- R2, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné
monovalent choisi parmi les alkyles ayant de 1 à 6, de préférence de 1 à
15 3 ;

- on conduit une hydrolyse en milieu acide permettant d'aboutir au mercaptosilane bloqué de formule (I) visé.

20

I. MESURES ET TESTS UTILISES

Les compositions de caoutchouc, dans lesquelles sont testés les agents de couplage, sont caractérisées avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

25

1-1. Essais de traction

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la
30 norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte apparente, en MPa) à 100% d'allongement (notés M100) et à 300% d'allongement (M300).

1-2. Propriétés dynamiques :

Les propriétés dynamiques AG* et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de
40 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple

alterné, à la fréquence de 10Hz, à 23°C ou 40°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) et le facteur de perte ($\tan \delta$). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan \delta$ observée ($\tan(\delta)_{\max}$), ainsi que l'écart de module complexe (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1% et à 50% de déformation (effet Payne).

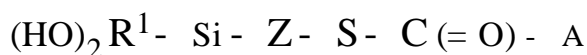
II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

10

II-1. Mercaptosilane bloqué de l'invention

Le premier objet de l'invention est un mercaptosilane formule générale (I) :

15



dans laquelle :

- R^1 représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone;
- A représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone,
- Z représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

25

Z peut contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S et N.

Avantageusement :

- R^1 est choisi parmi méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle, de préférence parmi méthyle et éthyle ;
- A est choisi parmi les alkyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone et le radical phényle ;
- Z est choisi parmi les alkylènes en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ et les arylènes en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$.

Selon un mode de réalisation, Z est choisi parmi les alkylènes en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ et plus préférentiellement Z est choisi parmi les alkylènes en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Selon un autre mode de réalisation, R^1 est un méthyle.

- 7 -

Préférentiellement A est choisi parmi les alkyles ayant de 1 à 7 atomes de carbone et le radical phényle.

On citera en particulier le S-octanoyl-mercapto-propyl-dihydroxy-méthylsilane dont la
5 formule (I)^o est tel que RI est un méthyle, Z est un propylène et A est un heptyle.

II-2. Procédé de synthèse

10 Le procédé conforme à l'invention, pour préparer un mercaptosilane bloqué de formule (I) précédente comporte les étapes suivantes:

On part d'un mercaptosilane bloqué (ci-après produit B) de formule (B):

15
$$-(R^{20})R^1_2Si-Z-S-C(=O)-A$$

dans laquelle :

- RI, A et Z ont la même signification que dans la formule (I) ;
- R², identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné
20 monovalent choisi parmi les alkyles ayant de 1 à 6, de préférence de 1 à 3 ;

On notera que le produit B peut être notamment obtenu à partir d'un mercaptosilane
« non bloqué » en lui faisant subir une thio-estérification.

25 On conduit une hydrolyse en milieu acide permettant d'aboutir au mercaptosilane bloqué de formule (I) visé.

II-3. Utilisation à titre d'agent de couplage

30 Comme indiqué supra, le composé de l'invention, grâce à sa double fonctionnalité, trouve une application industrielle avantageuse comme agent de couplage, destiné par exemple à assurer la liaison ou adhésion entre une matrice polymérique réactive (notamment une matrice de caoutchouc) et toute matière à surface hydroxylée, notamment minérale (par
35 exemple, une fibre de verre) ou métallique (par exemple, un fil en acier au carbone ou en acier inoxydable).

Sans que ceci soit limitatif, il peut être notamment utilisé pour le couplage de charges
40 blanches ou inorganiques renforçantes et d'élastomères diéniques, par exemple dans des compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques. Par "charge inorganique renforçante", on entend de manière connue, une charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone,

cette charge inorganique étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes capable de remplacer, dans sa fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

5

Pour une telle utilisation, l'élastomère diénique est alors de préférence choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères de butadiène-isoprène (BIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères.

10

Lorsque le monohydroxysilane de l'invention est destiné au couplage (charge inorganique/élastomère diénique) dans une composition de caoutchouc formant par exemple tout ou partie d'une bande de roulement de pneumatique tourisme, l'élastomère diénique est alors de préférence un SBR ou un coupage (mélange) de SBR et d'un autre élastomère diénique tel que BR, NR ou IR. Dans le cas d'un élastomère SBR, on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une température de transition vitreuse ("Tg" - mesurée selon norme ASTM D34 18-82) comprise entre -20°C et -55°C, ce copolymère SBR, de préférence préparé en solution (SSBR), étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène (BR) possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

15

20

25

Lorsque la bande de roulement est destinée à un pneumatique utilitaire tel que Poids-lourd, l'élastomère diénique est alors de préférence un élastomère isoprénique, c'est-à-dire un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères ; il s'agit alors plus préférentiellement de caoutchouc naturel ou d'un polyisoprène de synthèse du type cis-1,4 ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

30

35

40

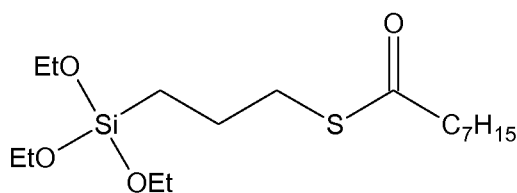
Les mercaptosilanes bloqués de l'invention se sont révélés suffisamment efficaces à eux seuls pour le couplage d'un élastomère diénique et d'une charge inorganique renforçante telle que la silice, utilisés à un taux préférentiel supérieur à 1 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), plus préférentiellement compris entre 2 et 20 pce. Ils peuvent avantageusement constituer le seul agent de couplage présent dans des compositions de caoutchouc renforcées de charge inorganique et destinées à la fabrication de pneumatiques.

45

A titre de charge inorganique renforçante, on citera les charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, tels que décrits dans les brevets ou demandes de brevet précités.

ii!. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION5 III- 1 Mercaptosilanes bloqués utilisésIII- 1.1 Silane NXT (Mercaptosilane « M1 ») non-conforme à l'invention

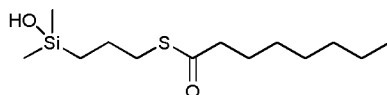
On rappelle que le Silane NXT est le S-octanoylmercaptopropyltriéthoxysilane ayant
10 pour formule développée (Et = éthyle) :



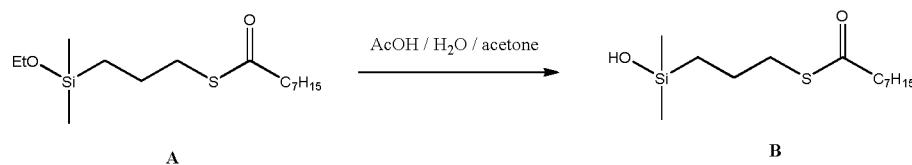
On utilise dans les exemples le S-octanoylmercaptopropyltriéthoxy silane commercialisé
15 sous le nom "Silane NXT™" par la société GE Silicones.

III- 1.2 S-octanoylmercaptopropylhydroxydimethylsilane (Mercaptosilane « M2 »)
conforme à l'invention

20 L'un des mercaptosilane bloqué mis en œuvre dans les essais qui suivent est le
S-octanoylmercaptopropylhydroxydiméthylsilane, de formule :



25



30

La préparation du S-octanoylmercaptopropylethoxydiméthylsilane **A** de numéro CAS
[1024594-66-8] est décrite dans la demande de brevet Michelin FR 2940301
/WO 2010072682.

Le produit **B** est préparé par hydrolyse en milieu acide catalytique.

35

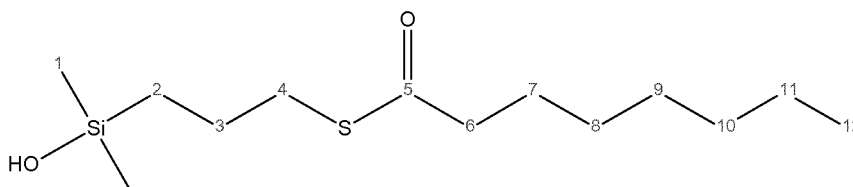
- 10 -

A un mélange d'acide acétique à 1 %, d'eau déminéralisé (60 mL) et d'acétone (300 mL) est ajouté le S-octanoylmercaptopropylethoxydimethylsilane A (59,0 g, 0,194 mol). La solution est agitée pendant 1,5-2 heures à température ambiante. Après évaporation des solvants sous pression réduite à 20-23 °C le mélange obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle en rapport 1:1).
Après évaporation des solvants sous pression réduite à 20-24 °C, une huile (41 g, 0,148 mol, rendement de 76 %) est obtenue.

L'analyse RMN confirme la structure du S-octanoylmercaptopropylhydroxydimethylsilane obtenu avec une pureté molaire supérieure à 97 %.

L'analyse RMN est réalisée dans l'acétone-d₆.

Calibration : 1,98 ppm sur le signal résiduel H de l'acétone et 29,8 ppm sur le signal du ¹³C.



Atome	δ ¹ H (ppm)	δ ¹³ C (ppm)
1	-0.01	-0.3
2	0.56	17.9
3	1.55	24.5
4	2.80	32.2
5	-	198.7
6	2.48	44.2
7	1.55	26.0
8	1.18 → 1.29	29.3
9	1.18 → 1.29	31.3
10	1.18 → 1.29	32.0
11	1.18 → 1.29	23.0
12	0.81	14.0
OH	~ 4.30	-

Déplacement chimique ²⁹Si : 16.3 ppm (calibration par rapport au TMS)

III-2 Préparation des compositions de caoutchouc

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, l'élastomère diénique (coupage SBR et BR), la silice complétée par une faible quantité de noir de carbone, l'agent de couplage puis, après une à deux minutes de

malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis
5 on ajoute l'agent de recouvrement (lorsque ce dernier est présent) et le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur un mélangeur externe (homofmisseur) à 70°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min.

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques
10 (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit sous la forme de profilés utilisables directement, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier comme bandes de roulement de pneumatiques.

15

III-3 Caractérisation des compositions de caoutchouc

Cet essai a pour but de démontrer les propriétés améliorées de compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneumatiques selon l'invention, ayant de la
20 silice à titre de charge renforçante, dépourvue de dérivés guanidiques, plus précisément dépourvue de DPG, et dépourvue de zinc, comportant un mercaptosilane bloqué de formule (I) (M2) comparée à une composition témoin comportant de façon classique le mercaptosilane bloqué commercial M1, de la DPG et du zinc.

25 On prépare pour cela 2 compositions à base d'un élastomère diénique (coupage SBR/BR) renforcées d'une silice hautement dispersible (HDS).

Ces deux compositions diffèrent essentiellement par les caractéristiques techniques qui suivent :

- 30 - la composition C1 est une composition témoin contenant de la DPG (1,5 pce) et du zinc (1,5 pce de ZnO),
- la composition C2 conforme à l'invention, dépourvue de DPG et de zinc et comprenant le mercaptosilane M2,

35 On notera qu'afin de pouvoir comparer les propriétés des compositions C1 et C2, l'agent de couplage mercaptosilane bloqué de la composition C2 est utilisés à un taux isomolaire en silicium comparativement à la composition témoin C1.

Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux
40 des différents produits exprimés en pce ou parties en poids pour cent parties

d'élastomère) ainsi que leurs propriétés après cuisson (environ 40 min à 150°C) ; le système de vulcanisation est constitué par soufre et sulfénamide.

5 Le tableau 2 souligne le fait que la composition C2 conforme à l'invention, comprenant un mercaptosilane bloqué de formule (I) et dépourvue de DPG et de zinc, permet d'avoir un renforcement (MA300/MA100) comparable à la composition témoin classique C1 comportant le mercaptosilane bloqué M1 ainsi que de la DPG et du zinc.

10 On peut noter par ailleurs que l'utilisation d'un mercaptosilane bloqué conforme à l'invention, est particulièrement intéressante du point de vue de l'environnement. Elle permet à la fois de pallier les problèmes dûs à la suppression du zinc.

Tableau 1

Composition N°	C1	C2
SBR (1)	70	70
BR (2)	30	30
Silice (3)	70	70
mercaptosilane M1	7,78	-
mercaptosilane M2	-	5,9
noir de carbone (4)	3	3
huile plastifiante (5)	15	15
résine plastifiante (6)	8,5	8,5
DPG (7)	1,5	-
cire anti-ozone (8)	1,5	1,5
ZnO (9)	1,5	-
anti-oxydant (10)	2	2
acide stéarique (11)	2	2
soufre	1	1
accélérateur (12)	1,6	1,6

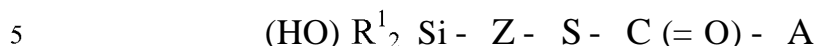
- 5 (1) SSBR avec 41% de styrène, 41% de motifs polybutadiène 1-2 et 37% de motifs polybutadiène 1-4 trans ($T_g = -12^\circ\text{C}$);
- (2) BR (Nd) avec 0,7% de 1-2 ; 1,7% de trans 1-4 ; 98% de cis 1-4 ($T_g = -105^\circ\text{C}$)
- (3) silice "ZEOSIL 1165 MP" de la société Rhodia sous forme de micropertes (BET et CTAB : environ 150-160 m²/g) ;
- (4) N234 (société Degussa) ;
- 10 (5) huile de tournesol oléique (« Agripure 80 » de la société Cargill) ;
- (6) résine polylimonène (« Résine THER 8644 » de la société Cray Valley) ;
- (7) diphénylguanidine (Perkacit DPG de la société Flexsys) ;
- (8) mélange de cires anti-ozone macro- et microcristallines ;
- (9) oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore) ;
- 15 (10) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys) ;
- (11) stéarine ("Pristerene 4931" - société Uniqema) ;
- (12) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

Tableau 2

Composition N°	C1	C2
<i>Propriétés après cuisson</i>		
MA300/MA100	1,34	1,26
AG* (MPa)	1,36	1,27

REVENDICATIONS

- 1) Mercaptosilane bloqué répondant à la formule générale (I):



dans laquelle :

- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone;
- le symbole A représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone et les alkoxyalkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- le symbole Z représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

- 2) Mercaptosilane selon la revendication 1, dans laquelle Z contient un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S et N.

20

- 3) Mercaptosilane selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle :

- R^1 est choisi parmi les méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle, de préférence parmi les méthyle et éthyle ;
- A est choisi parmi les alkyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone et le radical phényle
- Z est choisi parmi les alkylènes en C_1-C_8 et les arylènes en C_6-C_{12} .

25

- 4) Mercaptosilane selon la revendication 3, dans laquelle Z est choisi parmi les alkylènes en C_1-C_{10} .

30

- 5) Mercaptosilane selon la revendication 4, dans laquelle Z est choisi parmi les alkylènes en C_1-C_4 .

35

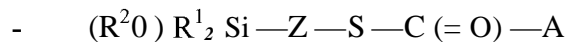
- 6) Mercaptosilane selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans laquelle R^1 est un méthyle.

- 7) Mercaptosilane selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans laquelle A est choisi parmi les alkyles ayant de 1 à 7 atomes de carbone et le radical phényle.

8) Mercaptosilane selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans laquelle R¹ est un méthyle, Z est un propylène et A est un heptyle.

9) Procédé d'obtention d'un mercaptosilane selon l'une quelconque des
5 revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on part d'un mercaptosilane bloqué (ci-après produit B) de formule (B):



10

- dans laquelle :

- RI, A et Z ont la même signification que dans la formule (I) ;

- R², identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles ayant de 1 à 6, de préférence de 1 à
15 3 ;

- on conduit une hydrolyse en milieu acide permettant d'aboutir au mercaptosilane bloqué de formule (I) visé.

20 10) Utilisation, à titre d'agent de couplage, d'un mercaptosilane selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

11) Utilisation, à titre d'agent de couplage, d'un mercaptosilane selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans une composition de caoutchouc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/075239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F7/18 C07F7/08 C08K3/36 C08K5/548 C08L9/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols) C07F C08K C08L 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Wo 2010/133373 AI (MICHELIN SOC TECH [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH] ; LONGCHAMBON KARINE [F] 25 November 2010 (2010-11-25) claim 1 -----	1-11
X	Wo 2008/055986 A2 (RHODIA OPERATIONS [FR] ; MIGNANI GERARD [FR] ; MANSOURI SAMI R [FR] ; ARTH) 15 May 2008 (2008-05-15) claim 17 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Spécial catégories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 February 2013		Date of mailing of the international search report 21/02/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bareyt, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/075239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010133373 A1	25-11-2010	CN 102439016 A	02-05-2012
		EP 2432786 A1	28-03-2012
		FR 2947552 A1	07-01-2011
		JP 2012527499 A	08-11-2012
		US 2012165468 A1	28-06-2012
		WO 2010133373 A1	25-11-2010

WO 2008055986 A2	15-05-2008	EP 2099808 A2	16-09-2009
		FR 2908410 A1	16-05-2008
		US 2010145089 A1	10-06-2010
		WO 2008055986 A2	15-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/075239

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F7/18 C07F7/08 C08K3/36 C08K5/548 C08L9/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07F C08K C08L		
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, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC		
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 2010/133373 AI (MICHELIN SOC TECH [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH] ; LONGCHAMBO KARINE [F] 25 novembre 2010 (2010-11-25) revendi cati on 1 -----	1-11
X	wo 2008/055986 A2 (RHODIA OPERATIONS [FR] ; MIGNANI GERARD [FR] ; MANSOURI SAMI R [FR] ; ARTH) 15 mai 2008 (2008-05-15) revendi cati on 17 -----	1-11
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12 février 2013</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">21/02/2013</div>
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 <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Bareyt, Sébastien</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/075239

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010133373 A1	25-11-2010	CN 102439016 A	02-05-2012
		EP 2432786 A1	28-03-2012
		FR 2947552 A1	07-01-2011
		JP 2012527499 A	08-11-2012
		US 2012165468 A1	28-06-2012
		WO 2010133373 A1	25-11-2010

WO 2008055986 A2	15-05-2008	EP 2099808 A2	16-09-2009
		FR 2908410 A1	16-05-2008
		US 2010145089 A1	10-06-2010
		WO 2008055986 A2	15-05-2008
