

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 février 2008 (07.02.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/015086 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)

(74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** etc.; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie-
Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/057124

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2007 (11.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0607073 2 août 2006 (02.08.2006) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **DUPUIS, Dominique** [FR/FR]; 11 rue Louis Couperin, F-60800 Crepy-en-Valois (FR). **PETIT, Dominique** [FR/FR]; 120 route de Saint Fortunat, F-69450 Saint Cyr Au Mont D'Or (FR). **BOMAL, Yves** [BE/FR]; 16 avenue de l'Europe, Levallois-Perret (FR). **GUY, Laurent** [FR/FR]; 25 rue Chemin des Iles, F-69140 Rilleux-La-Pape (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(54) Title: COMPOSITION BASED ON AN ELASTOMER WHICH HAS A CRYSTALLINE PHASE AT REST OR WHEN STRAINED, AND INCLUDING A CRYSTALLINE ZIRCONIUM OR TITANIUM PHOSPHATE HAVING A LAMELLAR STRUCTURE HAVING AN INTERLAMELLAR INTERCALATION AGENT

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'UN ELASTOMERE QUI PRESENTE UNE PHASE CRISTALLINE AU REPOS OU SOUS CONTRAINTE ET COMPRENANT UN PHOSPHATE DE ZIRCONIUM OU DE TITANE CRISTALLISE A STRUCTURE LAMELLAIRE COMPORTANT UN AGENT D'INTERCALATION INTERLAMELLAIRE

(57) Abstract: The composition according to the invention is based on at least one elastomer which has a crystalline phase at rest or when strained, such as natural rubber. It is characterized in that a crystalline zirconium or titanium phosphate is incorporated therein, said phosphate having a lamellar structure and having an interlamellar intercalation agent, the interlamellar spacing of which is at least 12 Å. The amount of zirconium or titanium phosphate, expressed by weight and by phosphate part per 100 parts of elastomer is between 0.5 and 20.

(57) Abrégé : La composition selon l'invention est à base d'au moins un élastomère qui présente une phase cristalline au repos ou sous contrainte, comme le caoutchouc naturel. Elle est caractérisée en ce qu'on y a incorporé un phosphate de zirconium ou de titane cristallisé, à structure lamellaire, comportant un agent d'intercalation interlamellaire et dont l'espace interlamellaire est d'au moins 12 Å. La quantité phosphate de zirconium ou de titane, exprimée en masse et en partie de phosphate pour 100 parties en élastomère est comprise entre 0,5 et 20.



WO 2008/015086 A1

COMPOSITION A BASE D'UN ELASTOMERE QUI PRESENTE UNE PHASE
CRISTALLINE AU REPOS OU SOUS CONTRAINTE ET COMPRENANT UN
PHOSPHATE DE ZIRCONIUM OU DE TITANE CRISTALLISE A
STRUCTURE LAMELLAIRE COMPORTANT UN AGENT D'INTERCALATION
INTERLAMELLAIRE

5

La présente invention concerne une composition à base d'un élastomère, comme le caoutchouc naturel, qui présente une phase cristalline au repos ou sous contrainte et comprenant un phosphate de zirconium cristallisé, à structure lamellaire, comportant un agent d'intercalation interlamellaire.

Les élastomères comme le caoutchouc naturel sont largement utilisés dans l'industrie. Afin d'améliorer les propriétés de ces élastomères, notamment les propriétés de renforcement, il est connu d'utiliser des additifs minéraux. La difficulté liée à l'utilisation de tels additifs provient du fait que l'amélioration d'une propriété de renforcement, comme l'amélioration du module, se fait au détriment des propriétés ultimes de l'élastomère comme la résistance ou l'allongement à la rupture.

Il y a donc un besoin pour un additif permettant une amélioration des propriétés de renforcement tout en conservant globalement les propriétés ultimes.

L'objet de l'invention est de fournir un tel additif.

Dans ce but, la composition selon l'invention est à base d'au moins un élastomère qui présente une phase cristalline au repos ou sous contrainte, et elle est caractérisée en ce qu'on y a incorporé un phosphate de zirconium ou de titane cristallisé, à structure lamellaire, comportant un agent d'intercalation interlamellaire et dont l'espace interlamellaire est d'au moins 12 Å.

L'utilisation de l'additif selon l'invention peut permettre une amélioration de la cinétique de vulcanisation ou encore une amélioration des modules aux grandes déformations ou une amélioration de l'hystérèse à 60 °C.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

On notera pour la suite de la description que les distances ou espaces interlamellaires qui sont donnés sont mesurés par la technique de diffraction des rayons X (DRX) et se caractérise par le pic du plan (002).

L'élastomère de la composition selon l'invention doit présenter une phase cristalline soit au repos soit sous contrainte. Il s'agit généralement d'un

caoutchouc naturel c'est-à-dire un polymère constitué essentiellement de motifs cis-1,4-isoprène, généralement à plus de 99%. Ce peut être aussi un caoutchouc synthétique c'est-à-dire un polymère constitué des mêmes motifs mais dans une proportion plus faible, par exemple entre 90 et 98%. L'invention
5 s'applique aussi au cas où la composition selon l'invention comprend les polymères précités en combinaison avec d'autres élastomères comme un poly(cis-1,4-butadiène).

La composition de l'invention peut, bien entendu, être à base de plusieurs élastomères, par exemple d'un mélange de caoutchoucs naturel et
10 synthétique.

La composition selon l'invention peut comprendre en plus des élastomères du type ci-dessus un ou plusieurs élastomères ne présentant pas de phase cristalline au repos ou sous contrainte, par exemple, mais sans que cela soit limitatif, des copolymères de styrène-butadiène (SBR, notamment
15 ESBR (émulsion) ou SSBR (solution)).

Selon l'invention, la composition doit contenir un phosphate de zirconium ou de titane spécifique.

On va décrire plus précisément ci-dessous les caractéristiques de ce phosphate qui doit être incorporé dans la composition.

20 Ce phosphate de zirconium ou de titane répond plus particulièrement à la formule $Zr(HPO_4)_2$ ou $Ti(HPO_4)_2$. Il peut être anhydre ou hydraté. Par ailleurs, le zirconium peut être partiellement substitué par un autre élément tétravalent comme le titane, le cérium et l'étain, par exemple dans une proportion pouvant aller jusqu'à 0,2% molaire (rapport molaire substituant/zirconium).

25 Ce phosphate de zirconium ou de titane est cristallisé et présente une structure lamellaire, c'est-à-dire que les atomes constituant le phosphate sont disposés en lamelles ou feuillets, le phosphate étant constitué d'un empilement de plusieurs de ces lamelles ou feuillets. En outre, le phosphate comporte un agent d'intercalation, intercalé entre les lamelles.

30 Selon une caractéristique de l'invention, l'espace interlamellaire entre chaque lamelle est d'au moins 12 Å. Plus particulièrement, cette valeur peut être d'au moins 15 Å, notamment d'au moins 20 Å et encore plus particulièrement d'au moins 45 Å. Ces valeurs d'espace données ici sont mesurées par la technique de diffraction des rayons X (DRX).

35 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la valeur de cet espace peut être un multiple de la maille cristalline de l'élastomère.

On notera que le phosphate de zirconium ou de titane peut être de préférence exfoliable, c'est à dire que lors de son incorporation dans

l'élastomère, les empilements de lamelles doivent pouvoir se déliter au moins en partie, les lamelles de phosphate de zirconium ou de titane se répartissant alors d'une manière désorganisée dans l'élastomère. Toutefois, il est à noter que l'invention peut être mise en œuvre même en utilisant un phosphate non exfoliable.

L'agent d'intercalation peut être notamment un composé organique de type amine primaire, secondaire ou tertiaire, diamine, triamine, alcool, amino-acide, amino-alcool, amide, oligoamide ou un mélange d'amines.

On notera aussi qu'il est possible d'utiliser un phosphate de zirconium ou de titane qui contient un cation alcalin tel que Na^+ , K^+ , Li^+ ou encore l'ion ammonium NH_4^+ . Ces ions peuvent jouer le rôle d'agent d'intercalation en mélange avec un autre type d'agent d'intercalation.

On peut penser, sans vouloir être lié par une théorie que ces cations peuvent être partiellement échangés avec les protons du phosphate de zirconium ou de titane.

Les phosphates de zirconium présentant les caractéristiques qui ont été données ci-dessus, sont des produits connus. Ils sont obtenus à partir d'un phosphate de zirconium ou de titane cristallin que l'on fait réagir avec un agent d'intercalation dans un solvant, plus particulièrement l'eau, à température ambiante ou éventuellement à une température plus élevée.

La distance interlamellaire peut être réglée par exemple dans le cas de l'utilisation d'une amine comme agent intercalation en fonction de la longueur de cette amine.

A titre d'exemple, on peut utiliser un phosphate de zirconium du type de celui décrit dans la demande de brevet WO 2006/008388 à la description de laquelle on pourra se référer. Ce phosphate est constitué de particules sous forme de plaquette. Ces particules présentent une épaisseur d'au plus 30 nm, plus particulièrement d'au plus 20 nm et qui peut être comprise par exemple entre 1 nm et 20 nm et une longueur comprise entre environ 0,1 μm et environ 2 μm , plus particulièrement entre 0,2 μm et 0,5 μm , ces dimensions étant déterminées par analyse MET.

Les plaquettes qui constituent les particules sont elles-mêmes formées de feuillets superposés dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques angströms (5 à 7 Å), l'espace entre les feuillets pouvant être de l'ordre de 7 à 8 Å.

On peut faire réagir ce phosphate avec un agent d'intercalation du type donné ci-dessus pour obtenir la distance interlamellaire requise par l'invention.

La quantité de phosphate de zirconium ou de titane à incorporer dans l'élastomère est de préférence comprise entre environ 0,5 et environ 20. Cette

quantité est exprimée en masse et en partie de phosphate pour 100 parties d'élastomère. Cette quantité peut être plus particulièrement comprise entre 1 et 15 et encore plus particulièrement entre 2 et 10. En deçà de 0,5, l'effet lié au phosphate peut ne pas être suffisant. Au-delà de 20, il y a un risque d'induire des défauts dans l'élastomère.

On va décrire plus précisément ci-dessous des phosphates de zirconium ou de titane selon des modes de réalisation spécifiques qui peuvent être utilisés dans le cadre de la présente invention.

Phosphate de zirconium ou de titane selon un premier mode de réalisation spécifique

Le phosphate de zirconium ou de titane selon ce premier mode de réalisation spécifique est un phosphate cristallisé, à structure lamellaire et comportant un agent d'intercalation interlamellaire et il est caractérisé en ce que l'agent d'intercalation est une diamine comportant une fonction amine primaire et une seconde fonction amine qui est une fonction amine secondaire ou tertiaire.

Comme dans le cas général décrit plus haut, le phosphate selon ce mode de réalisation répond plus particulièrement à la formule donnée plus haut. Il peut être anhydre ou hydraté. Par ailleurs, le zirconium peut être partiellement substitué par un autre élément tétravalent comme décrit plus haut.

Ce phosphate de zirconium ou de titane est cristallisé et présente aussi la structure lamellaire décrite plus haut. Sans vouloir être lié par une théorie, on peut penser que la liaison avec l'agent d'intercalation se fait par déprotonation de la fonction POH et protonation de l'agent, par exemple ce peut être une liaison du type $\text{PO}^-\dots\text{H}_3^+\text{N}$.

Selon ce mode de réalisation, cet agent d'intercalation est choisi parmi les diamines comportant à la fois une fonction amine primaire et une seconde fonction amine qui est une fonction amine secondaire ou tertiaire.

Selon une variante préférée de ce mode de réalisation, l'agent d'intercalation est choisi parmi les diamines comportant à la fois une fonction amine primaire et une fonction amine tertiaire.

Plusieurs variantes sont toutefois possibles.

Selon une première variante et dans le cas d'une diamine primaire/tertiaire, l'agent d'intercalation est lié au phosphate par l'intermédiaire de la fonction amine tertiaire. Dans le cas d'une diamine primaire/secondaire, l'agent d'intercalation est lié au phosphate par l'intermédiaire de la fonction amine secondaire.

Selon une seconde variante, l'agent d'intercalation est lié au phosphate par l'intermédiaire de la fonction amine primaire.

On peut noter que dans les deux variantes qui ont été décrites, reste libre la fonction de la diamine qui ne participe pas à la liaison avec le phosphate.

5 Il faut noter aussi que le phosphate de zirconium ou de titane de ce mode de réalisation peut se présenter selon une variante intermédiaire entre les deux qui viennent d'être décrites ci-dessus, c'est à dire une variante dans laquelle pour une partie du phosphate l'agent d'intercalation est lié par l'intermédiaire de la fonction amine tertiaire ou secondaire et, pour une autre
10 partie, l'agent d'intercalation est lié par l'intermédiaire de la fonction amine primaire.

Dans le cas de la seconde variante, le phosphate de zirconium ou de titane de ce mode de réalisation comprend généralement deux couches d'agent d'intercalation disposées entre les lamelles. La première couche est
15 constituée de la diamine liée à une première lamelle du phosphate par sa fonction amine primaire. La lamelle qui fait face à la première comporte elle aussi une couche constituée de la diamine liée à la lamelle par sa fonction amine primaire. Il est encore possible dans le cas de cette disposition à deux couches d'avoir en outre présence d'un phosphate de zirconium dans lequel
20 l'agent d'intercalation est présent avec liaison par l'amine tertiaire ou secondaire en une seule couche ou en deux couches.

Le type de liaison, c'est-à-dire la nature de la fonction qui participe à la liaison de la diamine avec le phosphate (fonction primaire, secondaire ou tertiaire) peut être mis en évidence par RMN (RMN ^{31}P en simple impulsion
25 découplage haute puissance en rotation à l'angle magique), plus précisément par le type de déplacement que l'on observe sur les diagrammes RMN par rapport au phosphate non intercalé. Ainsi, pour le phosphate de zirconium, les liaisons amine primaire feuilletés donnent un déplacement compris entre -10 et -17 ppm. Par ailleurs, le pic correspondant au phosphate de zirconium non
30 intercalé se situe à -19 ppm, celui correspondant à une intercalation dans laquelle la liaison se fait par l'amine primaire est situé à -14 ppm et celui correspondant à une intercalation dans laquelle la liaison se fait par l'amine tertiaire est compris entre -20 et -22 ppm. Dans le cas de la variante intermédiaire décrite plus haut et pour les phosphates de ce premier mode de
35 réalisation pour lesquels les liaisons sont de plusieurs types, les diagrammes RMN présentent alors plusieurs pics.

Le phosphate de zirconium ou de titane de ce mode de réalisation peut contenir en outre un cation alcalin comme décrit plus haut.

L'agent d'intercalation peut être choisi parmi les amines de formules génériques suivantes : $H_2N-R_3-NR_1R_2$ ou encore $H_2N-R_3-NHR_1$ selon que l'on utilise les diamines primaire/tertiaire ou les diamines primaire/secondaire.

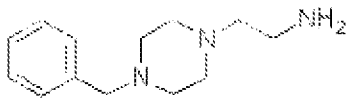
Dans ces formules, le symbole R_3 représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par, ou contenant, un ou plusieurs hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions du phosphate de zirconium.

Les symboles R_1 , R_2 représentent des restes hydrocarbonés monovalents, analogues à la définition de R_3 . R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents.

Les agents d'intercalation peuvent être choisis plus particulièrement parmi les dialkylaminoalkylamines de formules ci-dessus dans lesquelles R_1 et R_2 sont tous les deux des restes alkyles ou encore les diamines de type amino alkyl cycloaliphatique contenant l'oxygène comme hétéroatome.

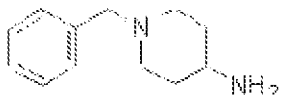
A titre d'exemple seulement, on peut citer, comme dialkylaminoalkylamine, la diméthylaminopropylamine (DMPA) et la diéthylaminopropylamine (DEAPA) et comme diamine du type amino alkyl cycloaliphatique contenant l'oxygène comme hétéroatome, l'aminopropylmorpholine.

D'autres exemples non limitatifs sont la N-(2-aminoéthyl) pipéridine, la 2-méthyl-1-pipéridino-2-propanamine, la 2-(4-benzylpiperidino)-1-éthanamine, la N-(2-aminoéthyl) pyrrolidine, la N-(3-aminopropyl) pyrrolidine, la 2-(4-benzylpipérazino)éthan-1-amine de formule :

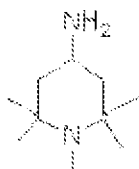


la 4-amino-1-benzylpipéridine de formule :

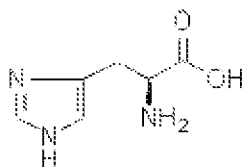
30



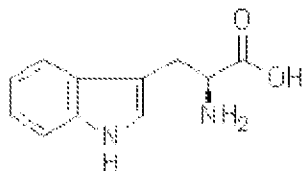
la 4-amino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine de formule :



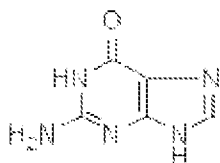
- Encore à titre d'exemples non limitatifs de diamine primaire/secondaire susceptibles d'être utilisées dans le cadre du présent mode de réalisation, on
- 5 peut mentionner la N-méthyl éthylènediamine, la N-éthyl éthylènediamine, la N-phényl éthylènediamine, la N-benzyl éthylènediamine, la N-méthyl 1,3-propane diamine, la N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-propanediamine, l'histidine de formule :



- 10 le tryptophane de formule :



la guanine de formule :



- 15 La distance interlamellaire du phosphate de ce mode de réalisation peut varier dans une large gamme, en fonction de la diamine utilisée et de la longueur de celle-ci, c'est à dire de son nombre d'atomes de carbone, et aussi en fonction de la variante choisie. Cette distance est généralement d'au moins environ 10 Å, plus particulièrement d'au moins environ 15 Å et encore plus
- 20 particulièrement d'au moins environ 20 Å. Elle est mesurée par la technique de diffraction des rayons X (DRX) et se caractérise par le pic du plan (002) (structure monoclinique) étant entendu que dans le cas de produits dans lesquels il existe plusieurs types de liaisons on peut obtenir plusieurs distances mesurées au pic du plan (002). Les valeurs les plus élevées pour
- 25 cette distance sont généralement obtenues pour la variante avec deux couches d'agent d'intercalation.

Le rapport massique diamine/phosphate de zirconium ou de titane est généralement compris entre 10% et 50%.

Le procédé de préparation du phosphate selon ce mode de réalisation consiste pour l'essentiel à faire réagir en milieu liquide un phosphate de
5 zirconium ou de titane cristallisé avec l'agent d'intercalation du type décrit précédemment.

On part d'un phosphate de zirconium ou de titane cristallisé qui peut être obtenu par tout moyen connu.

On peut utiliser plus particulièrement là encore le phosphate de zirconium mentionné plus haut, c'est-à-dire celui décrit dans la demande de brevet
10 WO 2006/008388

Le milieu liquide utilisé est généralement l'eau et on disperse dans ce milieu le phosphate. Il peut être utile de laver le phosphate avant sa mise en dispersion de manière à obtenir une dispersion relativement pure, cette pureté
15 étant mesurée par la conductivité de la dispersion. Une conductivité d'au plus 2 mS.cm peut éviter des précipitations de phases parasites dans la suite de la préparation du phosphate selon l'invention.

On introduit dans le milieu ainsi formé l'agent d'intercalation généralement sous forme d'une solution. La réaction a généralement lieu à
20 température ambiante.

On conduit la réaction dans des conditions telles que le rapport en mole fonction amine/P (N/P) est compris généralement entre 0,5 et 2. Pour des valeurs de ce rapport d'au plus environ 1, on favorise la liaison avec le phosphate par l'amine tertiaire alors que pour des valeurs d'au moins
25 environ 1,5 on favorise la liaison avec le phosphate par l'amine primaire. Pour les rapports dont la valeur se situe entre celles données ci-dessus, on favorise la préparation d'un phosphate selon la variante intermédiaire qui a été décrite plus haut. Les valeurs données ci-dessus peuvent varier en fonction de l'amine.

30 A l'issue de la réaction, le procédé peut se dérouler selon plusieurs variantes.

Ainsi, il est possible de laisser le produit obtenu, en l'état, sous la forme d'une suspension aqueuse. Il est aussi possible de le transférer en milieu solvant. Enfin, on peut séparer du milieu réactionnel le produit solide, par tout
35 moyen connu, et on sèche.

D'une manière préférée, on sèche par atomisation. Par séchage par atomisation on entend ici et d'une manière connue un séchage par pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying).

L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre, on pourra se

5 référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

Grâce à l'intercalation, l'agent d'intercalation est stabilisé dans le phosphate, au sens d'une stabilisation thermique, ce qui rend possible l'utilisation de ce type de séchage. Ceci permet donc d'avoir un produit qui

10 présente les avantages liés au séchage par atomisation c'est-à-dire une morphologie et une granulométrie qui facilite la mise en oeuvre du phosphate de zirconium ou de titane dans l'élastomère.

Phosphate de zirconium ou de titane selon un second mode de réalisation spécifique

15 Le phosphate de zirconium et/ou de titane selon ce second mode est un phosphate à structure lamellaire modifié par des agents d'intercalation interlamellaire, dans lequel lesdits agents d'intercalation interlamellaire comprennent une association de :

(a) une alkylamine ayant, dans le phosphate de zirconium et/ou de titane,

20 une distance interlamellaire spécifique D, et

(b) une diamine ayant, dans le phosphate de zirconium et/ou de titane, une distance interlamellaire spécifique d, cette distance interlamellaire spécifique d étant inférieure à la distance interlamellaire spécifique D de l'alkylamine, avec de préférence un ratio D/d, inférieur ou égal à 5, de

25 préférence inférieur ou égal à 4, par exemple entre 3 et 4.

Dans les phosphates de zirconium et/ou de titane de ce second mode de réalisation, on utilise spécifiquement une alkylamine de taille importante (correspondant à une distance interlamellaire spécifique D), associée à une diamine plus courte (correspondant à une distance interlamellaire spécifique d

30 inférieure). De façon intéressante, il s'avère que l'emploi combiné de l'alkylamine et de la diamine permet d'accroître la distance interlamellaire du phosphate de zirconium et/ou de titane en employant une quantité plus réduite d'agents organiques, de type alkylamine, que celle qui serait nécessaire selon la méthode usuelle, à savoir en employant uniquement une amine de taille

35 adaptée.

En fait, l'alkylamine et la diamine assurent ensemble le rôle d'agents d'intercalation, et non de façon séparée dans différentes parties du composé lamellaire. Cette caractéristique se reflète notamment par le fait que le

phosphate de zirconium et/ou de titane modifié selon ce second mode de réalisation ne présente pas de distance interlamellaire égale à la distance interlamellaire spécifique d. En particulier, aucun diagramme par diffraction par rayon X ne fait apparaître cette distance caractéristique. Sans être lié à une

5 quelconque théorie, il semble que la diamine s'intercale entre les lamelles du phosphate de zirconium et/ou de titane à la manière de l'alkylamine. La présence de l'alkylamine induit un écartement des lamelles suffisamment important pour éviter un pontage par les diamines. Compte tenu de cette configuration où, schématiquement, certaines alkylamines sont substituées par

10 des diamines, on obtient l'effet d'ajustement de la distance interlamellaire recherchée en employant une quantité moindre d'alkylamine que si on avait utilisé l'alkylamine seule.

Conjointement à cet effet intéressant, il s'avère en outre qu'on introduit dans le même temps des diamines qui se révèlent plus intéressantes, dans la

15 mesure où elles peuvent notamment développer des interactions avec la matrice. Le plus souvent, au moins une des fonctions amines terminales de la diamine ne reste pas engagée dans une liaison ou interaction avec le phosphate de zirconium et/ou de titane selon ce second mode de réalisation. On obtient alors une fonction amine libre qui peut interagir avec certaines

20 matrices dans lesquels le phosphate de zirconium et/ou de titane peut être introduit ce qui peut améliorer certaines propriétés mécaniques de ces matrices.

En outre, il est possible de moduler la distance interlamellaire en variant la quantité de diamine introduite. Plus précisément, pour un ratio massique de

25 diamine/alkylamine inférieur à environ 30% la distance interlamellaire obtenue pour le phosphate modifié est égale à D. Sans être lié à une quelconque théorie, il semble pouvoir être avancé que le phosphate de zirconium et/ou de titane selon ce second mode de réalisation comporterait entre ses lamelles deux couches d'agents d'intercalation interlamellaire, et que la diamine

30 s'intercalerait entre les alkylamines sans modifier la distance interlamellaire, dans un état disponible pour être engagée dans une interaction ou une liaison avec la matrice du matériau dans lequel le phosphate modifié est introduit.

En d'autres termes, pour un ratio inférieur à 30%, le phosphate de zirconium et/ou de titane se comporte globalement comme s'il comportait

35 uniquement une alkylamine comme agent d'intercalation interlamellaire, mais avec les avantages supplémentaires (1) d'employer une quantité réduite d'alkylamine et (2) de contenir une diamine disponible pour interagir avec la matrice.

Pour un ratio massique de diamine/alkylamine supérieur ou égal à 30%, on obtient un effet plus inattendu. Au lieu d'obtenir la distance interlamellaire D propre à l'alkylamine, on obtient une distance interlamellaire intermédiaire entre les distances spécifiques D et d. La distance interlamellaire diminue
5 lorsque le ratio diamine/alkylamine augmente. Cet effet est encore plus net pour un ratio massique de diamine/alkylamine supérieur à 40%. Cette propriété peut être notamment mise à profit pour moduler finement la capacité d'exfoliation.

Ainsi pour ce ratio supérieur ou égal à 30%, de préférence supérieur ou
10 égal à 40%, on conserve les avantages précités et il est en outre possible de moduler la distance interlamellaire de façon plus fine qu'en utilisant uniquement une alkylamine.

En effet, il est connu que dans le cadre de l'utilisation d'alkylamines à titre d'agents d'intercalation, on peut moduler la distance interlamellaire en
15 jouant sur le nombre de carbones de l'alkylamine. Toutefois, on obtient que des distances interlamellaires ayant une valeur finie, caractéristique de chaque alkylamine. Ce second mode de réalisation permet au contraire d'atteindre des distances intermédiaires, dans la mesure où elle permet une variation continue de la distance interlamellaire en fonction du ratio diamine/alkylamine.

Ainsi, ce second mode de réalisation fournit une méthode de modification
20 de la distance interlamellaire plus avantageuse que celles actuellement connues, notamment dans la mesure où elle permet une modulation fine de cette distance.

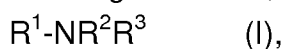
En utilisant les agents d'intercalation de ce second mode de réalisation,
25 on peut obtenir facilement une distance interlamellaire donnée. La valeur de la distance interlamellaire spécifique est connue pour de nombreuses amines et diamines. Pour les autres, elle est mesurable facilement, notamment par la diffraction par des rayons X. On peut atteindre selon ce second mode de réalisation une distance interlamellaire donnée en associant une alkylamine
30 ayant une distance interlamellaire spécifique supérieure ou égale à la distance recherchée et une diamine ayant une distance interlamellaire spécifique inférieure à la distance recherchée et on peut atteindre la distance recherchée en adoptant le ratio massique diamine/alkylamine. On peut également réguler finement la distance obtenue en modifiant la longueur des chaînes des deux
35 amines, notamment en jouant sur leur nombre d'atomes de carbone.

La distance interlamellaire du phosphate de zirconium et/ou de titane selon ce second mode de réalisation peut varier sur une assez large plage de valeurs, étant fonction de la nature des diamines (b) et des alkylamines (a).

En règle générale, la distance interlamellaire obtenue est comprise entre 10 Å et 50 Å. De façon à obtenir une exfoliation conduisant à une bonne imperméabilité aux gaz du matériau macromoléculaire dans lequel le phosphate de zirconium et/ou de titane modifié est introduit, on préfère que
5 cette distance soit supérieure à 15 Å, par exemple supérieure à 20 Å.

Par ailleurs, pour certaines applications, il est avantageux qu'une partie du phosphate de zirconium et/ou de titane reste sous forme non exfoliée dans le matériau où il est introduit. A cet effet, on préfère que la distance interlamellaire soit inférieure à 50Å, par exemple entre 40 et 50Å.

10 Avantageusement, l'alkylamine (a) répond à la formule (I) suivante :



où chacun de R^1 , R^2 et R^3 désigne, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné monovalent aliphatique, linéaire ou ramifié (de préférence linéaire), cycloaliphatique ou aromatique, contenant
15 de 4 à 50 atomes de carbone par exemple de 8 à 40, pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore, ledit reste portant des fonctions ou des groupes fonctionnels pouvant être non susceptibles de réagir avec les fonctions du phosphate de zirconium ou de titane, et

20 étant entendu qu'au moins un des groupements R^1 , R^2 , R^3 est un groupement hydrocarboné monovalent.

Dans le cas le plus général, l'alkylamine (a) peut être choisie parmi les alkylamines primaires, secondaires ou tertiaires. Néanmoins, on préfère que l'alkylamine (a) soit une amine primaire, répondant de préférence à la formule

25 (Ia) suivante :



où R^1 a la signification précitée.

A titre d'amine primaire utile selon ce second mode de réalisation, on peut citer les amines comportant de 4 à 20 atomes de carbone.

30 La diamine (b) est un composé porteur d'au moins deux fonctions amines primaires, secondaires ou tertiaires.

Selon un mode de réalisation intéressant, la diamine (b) répond à la formule (II) suivante :



35 où :

- R^6 représente une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire ou ramifiée (de préférence linéaire), aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 3 à 20 atomes de carbone, par exemple entre 5 et 15, pouvant comporter

un ou plusieurs hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore, ledit reste portant des fonctions ou de groupes fonctionnels pouvant être non susceptibles de réagir avec les fonctions du phosphate de zirconium ou de titane, et

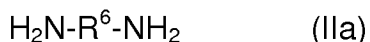
- 5 - chacun des R^4 , R^5 , R^7 et R^8 est indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné monovalent.

Avantageusement, la chaîne hydrocarbonée R^6 de la formule (II) ne développe pas d'interaction vis-à-vis du groupe phosphate du phosphate de zirconium et/ou de titane selon ce second mode de réalisation.

- 10 De façon générale, la diamine (b) peut comporter des fonctions amines primaires, secondaires et/ou tertiaires. Toutefois, de préférence, la diamine (b) comporte au moins une fonction amine primaire.

Selon une variante particulière, la diamine (b) comprend deux fonctions amines primaires, de préférence une diamine répondant à la formule (IIa)

- 15 suivante :



où R^6 a la signification précitée.

- A titre de diamine adaptée selon ce second mode de réalisation, on peut notamment citer, outre les diamines (IIa) ci-dessus, les diamines porteuses d'un groupe amine primaire et d'un groupe amine tertiaire, notamment la 3-aminopropyl diméthylamine (DMPA) et la 3-aminopropyl diéthylamine (PEAPA), la 3-morpholine propylamine, parmi la N-(2-aminoéthyl) pipéridine, la 2-méthyl-1-pipéridino-2-propanamine, la 2-(4-benzylpiperidino)-1-éthanamine, la N-(2-aminoéthyl) pyrrolidine, la N-(3-aminopropyl) pyrrolidine, la 2-(4-benzylpipérazino)éthan-1-amine, la 4-amino-1-benzylpipéridine et la 4-amino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine ou encore parmi la N-méthyléthylènediamine, la N-éthyl éthylènediamine, la N-phényl éthylènediamine, la N-benzyl éthylènediamine, la N-méthyl 1,3-propane diamine, la N-(2-hydroxyéthyl)-1,3-propanediamine, l'histidine, le tryptophane, la guanine, la 1-(2-aminoéthyl)piperazine.

- Quelle que soit la nature exacte de l'amine (a) et de l'amine (b), on préfère en général que, dans le phosphate selon ce second mode de réalisation, le ratio molaire d'intercalation de la diamine soit supérieur à 70% , mieux encore à 80%, de préférence à 90% et le ratio molaire d'intercalation de l'alkylamine soit inférieur à 30%, mieux à 20%, de préférence à 10%. Le ratio molaire d'intercalation est aussi fonction du ratio massique diamine/alkylamine souhaité. Dans le cas d'une contraction de la distance interlamellaire par

rapport à la distance interlamellaire spécifique D, ledit ratio massique est supérieur ou égal à 30%.

Par « ratio molaire d'intercalation », on entend ici le rapport entre le nombre de mole entre les protons des groupes phosphates liés par une des
5 fonctions amines des agents d'intercalation interlamellaire et le nombre de proton du phosphate de zirconium ou de titane non modifié.

Le phosphate de zirconium et/ou de titane selon ce second mode de réalisation peut en outre comporter un cation alcalin interlamellaire comme décrit plus haut.

10 On va décrire ci-dessous un procédé de préparation du phosphate selon ce second mode de réalisation.

Ce procédé comprend une étape (E) où l'on met en contact dans un milieu dispersant un phosphate de zirconium et/ou de titane P^0 avec une alkylamine (a) et une diamine (b) telles que décrites ci-dessus.

15 Le milieu dispersant dans lequel le phosphate de zirconium et/ou de titane P^0 est mis en contact avec l'alkylamine et la diamine est typiquement un milieu liquide comprenant un solvant aqueux, notamment de l'eau. Il est possible de laver le phosphate de zirconium et/ou de titane avant sa mise en dispersion de manière à purifier le milieu, ce qui permet d'éviter des
20 précipitations de phases parasites dans la suite de la préparation du phosphate de zirconium et/ou de titane. La pureté de la dispersion peut être mesurée par la conductivité. Celle-ci est avantageusement inférieure ou égale à 2 mS.cm^{-1} .

Le phosphate de zirconium et/ou de titane P^0 correspond à la formule
25 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ou $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$. Il peut être anhydre ou hydraté. Le zirconium peut être partiellement substitué par un autre élément tétravalent comme le cérium et l'étain, par exemple, dans une proportion pouvant aller jusqu'à 0,2% molaire (rapport entre le nombre d'atomes moles de substituant sur le nombre moles d'atomes de zirconium).

30 Le phosphate de zirconium et/ou de titane P^0 peut être obtenu par tout type de moyen connu, notamment par le procédé de préparation décrit dans la demande de brevet WO 2006/008388 précité.

On définit le rapport β comme étant égal au rapport en mole du nombre de fonctions amines susceptibles de réagir et le nombre de moles du
35 phosphate de zirconium. On fait réagir le phosphate de zirconium et/ou de titane avec chaque agent d'intercalation interlamellaire avec un rapport β notamment compris entre 0,5 et 2, de préférence inférieur ou égal à 1. Par nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir, on entend la somme du

nombre de moles de chaque fonction amine susceptible de réagir. Par exemple, pour un composé comprenant une seule fonction susceptible de réagir, le nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir correspond au nombre de moles du composé. Pour un composé comprenant deux fonctions

5 susceptibles de réagir, le nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir correspond à deux fois le nombre de moles dudit composé. Par nombre de moles du phosphate de zirconium, on entend le nombre de moles d'atome de phosphore.

Selon une variante intéressante, l'étape (E) de mise en contact des

10 agents d'intercalation avec le phosphate de zirconium et/ou de titane comprend :

(E1) une mise en contact du phosphate de zirconium et/ou de titane avec l'alkylamine (a) ; puis

(E2) une mise en contact du phosphate de zirconium et/ou de titane

15 modifié obtenu dans l'étape (E1) avec la diamine (b).

Selon ce mode de réalisation, l'alkylamine (a) est mise en contact dans l'étape (E1) avec le phosphate de zirconium et/ou de titane P^0 non modifié, ce par quoi la distance interlamellaire du matériau est accrue par un phénomène de gonflement, ce qui facilite l'intercalation de la diamine (b) lors de l'étape

20 (E2).

Typiquement, quel que soit le mode de mise en œuvre du procédé, le ratio molaire d'intercalation de la diamine est supérieur à 70%, mieux encore à 80%, de préférence à 90% et le ratio molaire d'intercalation de l'alkylamine est inférieur à 30%, mieux à 20%, de préférence à 10%. Le ratio molaire

25 d'intercalation est aussi fonction du ratio massique diamine/alkylamine souhaité. Dans le cas d'une contraction de la distance interlamellaire par rapport à la distance interlamellaire spécifique D, ledit ratio massique est supérieur ou égal à 30%.

La température de réaction est le plus souvent de l'ordre de la

30 température ambiante, par exemple entre 20°C et 30°C.

A l'issue de la réaction, le phosphate selon le second mode de réalisation est séparé de la phase liquide par tout moyen connu et séché. D'une manière préférée, le séchage s'effectue par atomisation. Ce qui a été dit plus haut au sujet de ce type de séchage et de ses avantages quant à la stabilisation du

35 produit séché s'applique aussi ici.

Phosphate de zirconium ou de titane selon un troisième mode de réalisation spécifique

Le phosphate de zirconium et/ou de titane selon ce troisième mode est un phosphate à structure lamellaire comportant, à titre d'agent d'intercalation
5 interlamellaire, au moins un oligoamide porteur d'au moins une fonction amine terminale autre qu'une fonction amide.

Au sens où il est employé dans la présente description, le terme « oligoamide » désigne un polyamide ayant un faible degré de polymérisation moyen, dit DP, généralement inférieur à 20, plus avantageusement inférieur à
10 10, de préférence encore inférieur à 5, et particulièrement avantageusement inférieur à 3, par exemple compris entre 1,0 et 2,2. Par « degré de polymérisation moyen », on entend au sens de la présente description le nombre moyen de motifs monomériques dans les chaînes de polymères des oligoamides présents dans le phosphate. Le degré de polymérisation moyen
15 peut être obtenu par différentes méthodes, notamment par dosage potentiométrique des groupements terminaux sur le polyamide lavé de tout monomère résiduel, par RMN ^1H ou, plus précisément, par des techniques séparatives de type chromatographie couplées à des techniques d'analyse telle que la spectrométrie de masse. Il est à souligner que des oligoamides de
20 taille trop élevée, par exemple de masse moléculaire supérieur à 15 000, ne permettent pas d'effectuer une intercalation, à la fois pour des raisons de solubilité et d'encombrement stérique. De préférence, la masse moléculaire de l'oligoamide utilisé est inférieur à 4000, par exemple entre 200 et 2000. De tels oligoamides à faible degré de polymérisation moyen peuvent en particulier être
25 obtenus selon les méthodes connues par l'homme du métier. On peut citer à titre d'exemple, la polycondensation d'acides aminés ou dérivés, la polycondensation de diamines ou dérivés et de diacides ou dérivés, la polymérisation par ouverture de cycle lactames ou polyaddition. Le contrôle du degré de polymérisation se fait d'une façon connue en soi, en jouant sur le
30 rapport des monomères utilisés.

Le phosphate de zirconium et/ou de titane à structure lamellaire selon ce troisième mode de réalisation présente l'avantage de s'exfolier au moins partiellement dans le matériau macromoléculaire dans lequel il est introduit, libérant ainsi des lamelles augmentant l'imperméabilité aux gaz.

35 En particulier dans le cas où l'exfoliation n'est que partielle, l'introduction d'un phosphate selon ce troisième mode de réalisation dans une matrice macromoléculaire de type élastomère permet le plus souvent d'améliorer conjointement les propriétés mécaniques du matériau macromoléculaire.

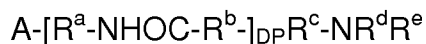
En outre, le phosphate selon ce troisième mode de réalisation présente la spécificité de libérer des oligoamides porteurs de groupements amines dans les matrices macromoléculaires dans lesquelles il est introduit, ce qui peut, dans certains cas, induire encore une amélioration des propriétés du matériau.

5 Dans ce cadre, l'oligoamide comporte avantageusement au moins une fonction susceptible d'interagir avec la matrice macromoléculaire dans lequel le phosphate à structure lamellaire est introduit. Cette interaction peut notamment avoir pour conséquence d'améliorer la compatibilité et la dispersibilité du phosphate à structure lamellaire dans la matrice
10 macromoléculaire. Dans de nombreux cas, au moins une des fonctions amides de l'oligoamide est à même d'assurer ce rôle sans avoir à introduire de fonctions spécifiques, ce qui constitue encore un avantage des agents d'intercalation oligoamides utilisés selon ce mode de réalisation.

L'oligoamide utilisé comporte spécifiquement au moins une fonction
15 amine terminale, de préférence il s'agit d'une fonction amine primaire terminale.

Selon une variante particulière, l'oligoamide peut comporter au moins deux fonctions amines primaires, secondaires et/ou tertiaires, identiques ou différentes. De préférence, il s'agit de deux fonctions amines primaires.

20 Selon une variante bien adaptée, l'oligoamide répond à la formule (I) suivante :



où

- A est un groupement terminal ;
25 - chacun des groupements R^a , R^b et R^c représente indépendamment un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. Ces groupements peuvent éventuellement comporter un ou plusieurs hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le
30 phosphore, étant entendu que la nature des groupements R^a et R^b peut différer dans chacun des motifs $R^a-NHOC-R^b$, et

- chacun des groupements R^d et R^e représente indépendamment un hydrogène ou bien un groupement alkyl des groupements hydrocarbonés polyvalents aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques ou
35 aromatiques contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. De préférence, R^d et R^e représente tous deux des atomes d'hydrogène.

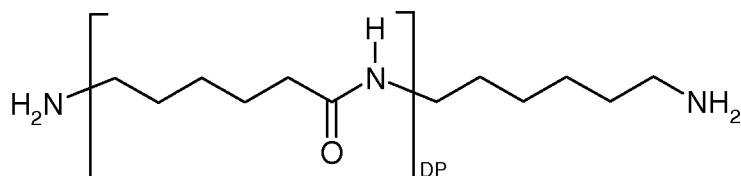
Selon une variante particulière, les groupements A, R^a , R^b et R^c ne sont pas propre à développer des interactions avec le phosphate à structure

lamellaire, et ils sont avantageusement porteurs de fonctions susceptibles de réagir ou de développer des interactions avec au moins un des composés formant le matériau macromoléculaire.

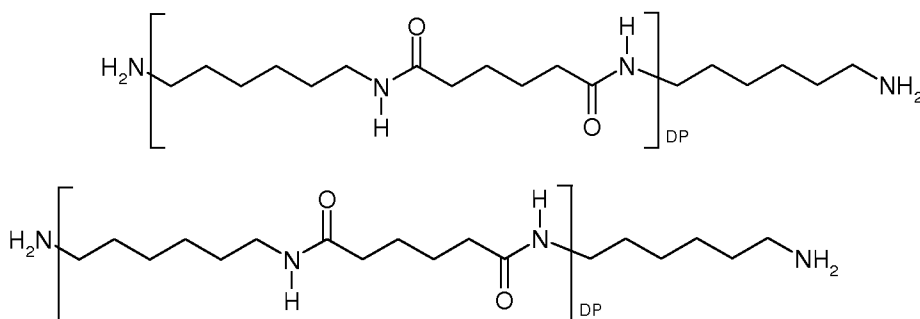
Selon une autre variante, l'oligoamide peut être issu de la polymérisation d'au moins deux monomères amides de nature différente, de préférence de deux monomères amides de nature différente.

L'oligoamide utilisé peut par exemple être un polyamide de base 6 (PA6) ou un polyamide de base 66 (PA66), répondant respectivement aux formules ci-dessous :

PA6



PA66



où DP désigne le degré de polymérisation moyen.

Le phosphate à structure lamellaire selon ce troisième mode de réalisation peut en outre comporter un cation alcalin interlamellaire, notamment Na^+ , K^+ , Li^+ ou encore l'ion ammonium NH_4^+ . Il semble que la présence d'un cation de ce type permet d'éviter un pontage des lamelles entre elles, ce qui empêcherait l'exfoliation. Une explication serait que lesdits cations peuvent être échangés avec les protons phosphate pour créer une liaison P-O-cation, permettant une substitution d'une partie des agents d'intercalation. La présence des cations évite, par ailleurs, la libération d'acides provenant des amines protonées susceptibles de détériorer le matériau macromoléculaire. La

quantité de protons échangés dans la structure lamellaire est inférieur à 60%, de préférence entre 30 et 50%.

La distance interlamellaire du phosphate selon ce troisième mode de réalisation peut varier sur une plage de valeurs assez large, étant fonction de la nature de l'oligoamide. La distance est généralement supérieure à 10 Å, par exemple supérieure à 15 Å, ou encore supérieure à 20 Å. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, le phosphate selon ce troisième mode de réalisation peut éventuellement comporter deux couches d'agents d'intercalation interlamellaires disposées entre les lamelles. Entre ces lamelles, les agents d'intercalation interlamellaires sont disposés en regard. Il semble que l'oligoamide se lie au phosphate notamment par l'intermédiaire d'au moins une fonction amine primaire. Il est également possible que les deux fonctions amines de l'oligoamide puissent se lier à deux groupements de phosphates d'une même lamelle.

Le procédé de préparation du phosphate à structure lamellaire selon ce troisième mode de réalisation comprend une étape où l'on met en contact dans un milieu dispersant un phosphate à structure lamellaire M^0 avec un oligoamide porteur d'un groupement amine terminal du type précédemment cité.

Le milieu dispersant dans lequel le phosphate à structure lamellaire M^0 est mis en contact avec l'oligoamide décrit ci-dessus est typiquement un milieu liquide, comprenant un solvant aqueux, notamment l'eau. Il est possible de laver le phosphate à structure lamellaire M^0 avant sa mise en dispersion de manière à purifier le milieu ce qui peut notamment permettre d'éviter des précipitations de phases parasites dans la suite de la préparation du phosphate à structure lamellaire M^0 . La pureté de la dispersion peut être mesurée par sa conductivité, celle-ci est avantageusement inférieure ou égal à 2 mS.cm^{-1} .

Le phosphate à structure lamellaire M^0 est généralement un matériau ne comportant pas d'agent d'intercalation. Il peut être éventuellement hydraté. Le phosphate M^0 peut avantageusement comporter des cations alcalins interlamellaires.

En particulier, le zirconium peuvent être partiellement substitués par un autre élément tétravalent comme le cérium et l'étain, par exemple, dans une proportion pouvant aller jusqu'à 0,2% molaire (rapport entre le nombre de moles d'atomes de substituant sur le nombre de moles d'atomes de silicium ou zirconium).

En particulier, le phosphate de zirconium et/ou de titane correspond à la formule $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ou $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$. Il peut être obtenu par tout type de moyen connu, notamment par le procédé de préparation décrit dans la demande de brevet WO 2006/008388 précité.

5 L'agent d'intercalation interlamellaire s'intercale entre ces lamelles du polysilicate ou phosphate de zirconium et/ou de titane et forment des liaisons avec lesdites lamelles. La liaison peut se faire par déprotonation de la fonction POH et protonation de la fonction amine de chaque agent d'intercalation, par exemple une liaison protonique du type $\text{PO}^- \dots \text{H}_3^+\text{N}$. La nature de la liaison
10 participant à la liaison des agents d'intercalation interlamellaire avec le phosphate de zirconium et/ou de titane peut être mise en évidence par notamment la RMN ^{31}P . Pour le phosphate de zirconium, suivant l'analyse en RMN ^{31}P , le déplacement chimique principal est 15 ppm correspondant à $\text{PO}^- \dots \text{H}^+\text{N}$ caractéristique de l'accrochage des fonctions amines sur les lamelles.
15 La nature de la liaison amine est visible sur les spectres RMN ^{31}P par rapport au spectre RMN ^{31}P du phosphate de zirconium non intercalé. Les liaisons amines primaires telles que $\text{PO}^- \dots \text{H}_3^+\text{N}$ modifient le déplacement correspondant au phosphate du phosphate de zirconium et/ou de titane non modifié dans le sens opposé de ceux induits par les liaisons amines
20 secondaires ou tertiaires telles que $\text{PO}^- \dots \text{H}_2^+\text{N}$ ou $\text{PO}^- \dots \text{H}^+\text{N}$. Plus précisément, le pic correspondant au groupement phosphate du phosphate zirconium non modifié se situe à -19 ppm, celui correspondant à une intercalation dans laquelle la liaison se fait par une amine primaire telle que $\text{PO}^- \dots \text{H}_3^+\text{N}$ est situé à -14 ppm et celui correspondant à une intercalation dans
25 laquelle la liaison se fait par une amine tertiaire telle que $\text{PO}^- \dots \text{H}^+\text{N}$ se situe à -20 ppm.

L'analyse par infra-rouge (IR) peut mettre en évidence la conservation de la fonction amide après intercalation.

L'oligoamide est introduit de préférence en solution avec un rapport
30 massique oligoamide/phosphate à structure lamellaire M^0 qui peut être compris entre 10% et 150%. On définit le rapport β comme étant égal au rapport en mole du nombre de fonctions amines susceptibles de réagir et le nombre de moles de P du phosphate M^0 . En particulier, on met en contact le phosphate à structure lamellaire M^0 avec l'agent d'intercalation interlamellaire
35 avec un rapport β notamment compris entre 0,5 et 2, de préférence inférieur ou égal à 1. La valeur du rapport β peut dépendre de la présence éventuelle d'intercalants différents de l'oligoamide, par exemple, les cations alcalins interlamellaires précédemment cités. Par nombre de moles de fonctions

susceptibles de réagir, on entend la somme du nombre de moles de chaque fonction amine susceptible de réagir. Plus précisément, pour un composé comprenant deux fonctions susceptibles de réagir, le nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir correspond à deux fois le nombre de moles dudit composé. Par nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane, on entend le nombre de moles d'atome de phosphore.

La réaction d'intercalation peut être effectuée suivant principalement deux voies :

- ajout de l'oligoamide en suspension dans le phosphate à structure lamellaire M^0 sous forme acide présentant une conductivité d'au plus 2 mS.cm^{-1} , ou
- synthèse in situ de l'oligoamide dans le phosphate à structure lamellaire M^0 , permettant d'intercaler un amino-acide dans le phosphate à structure lamellaire M^0 puis de réaliser sa polycondensation avec ou sans ajout d'un co-monomère suivant le composé souhaité.

Selon une variante, dans le cas où le phosphate à structure lamellaire selon le troisième mode de réalisation comporte en outre un cation alcalin interlamellaire, l'oligoamide est introduit de préférence avant ledit cation. L'oligoamide permet avantageusement d'agrandir la distance interlamellaire du phosphate permettant au cation alcalin de s'intercaler au sein dudit phosphate.

La température de réaction est souvent de l'ordre de la température ambiante, par exemple entre 20 et 30 °C.

A l'issue de la réaction, le phosphate selon le troisième mode de réalisation est séparé de la phase liquide par tout moyen connu et séché. D'une manière préférée, le séchage s'effectue par atomisation. Ce qui a été dit plus haut au sujet de ce type de séchage et de ses avantages quant à la stabilisation du produit séché s'applique aussi ici.

Après la description des trois modes de réalisation spécifique des phosphates de zirconium ou de titane, on décrit maintenant, ci-dessous, d'autres caractéristiques relatives aux compositions à base d'un élastomère de l'invention.

Les compositions de l'invention contiennent en outre tous les composés connus et nécessaires pour conférer à ce type de produits les propriétés recherchées. Ainsi, elles peuvent contenir des charges renforçantes comme les silices de précipitation, les alumines, les silicoalumines ou le noir de carbone.

On préfère utiliser les silices de précipitation et, plus particulièrement, celles hautement dispersibles.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de silices hautement
5 dispersibles on peut citer celles ayant une surface spécifique CTAB égale ou inférieure à 450 m²/g, allant de préférence de 30 à 400 m²/g, et particulièrement celles décrites dans le brevet US-A-5 403 570 et les demandes de brevets WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128 à l'enseignement desquels on pourra se référer. Comme exemples non limitatifs de telles silices
10 hautement dispersibles préférentielles, on peut citer les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société RHODIA, les silices BV3380 et Ultrasil 7000 de la société DEGUSSA, les silices Hi-Sil 2000 et Hi-Sil EZ 150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8741, 8745 ou 8755 de la société HUBER. Conviennent aussi les silices précipitées traitées telles que par exemple les
15 silices "dopées" à l'aluminium décrite dans la demande de brevet EP-A-0 735 088 à l'enseignement duquel on pourra se référer.

Les compositions de l'invention peuvent contenir aussi des agents de couplage et des additifs pour la vulcanisation tels que des activateurs, des accélérateurs et des composés soufrés. Elles peuvent encore comprendre des
20 agents antioxydants, antionozants, des stabilisants, des plastifiants, des ignifugeants, des colorants, des lubrifiants, des charges de dilution comme les argiles et le kaolin, tous ces additifs, agents et composés étant choisis en fonction de l'utilisation finale de ces compositions.

La préparation des compositions selon l'invention se fait aussi d'une manière connue. Ainsi, dans une première étape on peut mélanger
25 l'élastomère, seul ou en association avec d'autres élastomères, avec les composés du type charge, agents de couplage, activateurs de vulcanisation et le phosphate de zirconium ou de titane. Celui-ci peut être utilisé sous forme d'une poudre solide ou encore sous forme d'une dispersion dans l'eau ou
30 éventuellement dans un dispersant organique. Dans une deuxième étape on introduit dans le mélange obtenu précédemment le système de vulcanisation et on procède à la vulcanisation.

L'invention concerne enfin des articles qui peuvent être obtenus par mise en forme d'une composition à base d'un élastomère telle que décrite ci-
35 dessus. Ces articles peuvent être notamment des films, des tubes, des pneumatiques. Ils sont préparés par exemple par moulage, extrusion, injection, extrusion soufflage. Ces articles peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, l'automobile par exemple. On peut mentionner plus

particulièrement comme articles les supports moteur et les produits semi-fini dans le domaine des pneumatiques et du type bandes de roulement, sous-couches de ces bandes de roulement, nappes sommet, flancs, nappes carcasse, talons, protecteurs.

5 Des exemples vont maintenant être donnés.

On précise au préalable que pour caractériser les produits décrits dans les exemples qui suivent, on a effectué une analyse par diffraction aux rayons (DRX) avec un diffractomètre PW 1700, équipé de fentes fixes et d'une anode de cuivre ($\lambda_m=1,5418 \text{ \AA}$). Les conditions opératoires étaient :

- 10
- variation de 5° à 70° (degré 2θ)
 - un pas de $0,020^\circ$
 - un temps de 1 seconde par pas.

La surface BET indiquée est celle déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode
15 BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938).

EXEMPLES 1 à 4

20 Les exemples 1 et 2 sont des exemples comparatifs et les exemples 3 et 4 sont des exemples selon l'invention.

Phosphate de zirconium

Deux phosphates de zirconium sont préparés et utilisés.

25 Phosphate de zirconium 1

On prépare dans un premier temps un phosphate de zirconium non modifié correspondant à celui décrit dans la demande WO 02/16264.

30 A 25°C et sous agitation, on a introduit 371,7g de suspension de phosphate de zirconium, dont les caractéristiques sont les suivantes : 100 g sec, extrait sec égal à 26,9%, une conductivité inférieure à 2 mS.cm^{-1} , pH égal à 2,5, et 77,69g de solution aqueuse de soude 5M. Le mélange a été agité pendant une heure.

On a ajouté ensuite 33,2ml d'une solution aqueuse molaire d'hexaméthylène (HMD). On a laissé à nouveau sous agitation pendant une
35 heure à 25°C puis on a ajouté une solution d'octadécylamine (ODA) à 90% en pureté, provenant de la dissolution de 59.65 g de l'ODA dans 800ml d'éthanol. On a laissé sous agitation pendant 24h à 25°C .

On a effectué une séparation solide/liquide par centrifugation, le gâteau obtenu a été séché pendant 15 heures à 50 °C.

Analyse par diffraction par rayons X (DRX)

Le diffractogramme par rayon X a mis en évidence une faible intensité
5 des raies d002 à 48 Å correspondant à la phase $\text{Zr}(\text{ODA}, \text{PO}_4)_2$. En revanche, les pics correspondant à des distances interlamellaires de 23,8 Å et de 15,6 Å sont plus intenses. On identifie la phase $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'analyse par MET a révélé le gonflement du lamellaire par les composés organiques, la surface spécifique est de 31 m².g⁻¹.

10 Composition chimique :

Abondance relative en Zr : 16,6%

Abondance relative en P : 11,1%

Abondance relative en Na : 4,0%

Abondance relative en N : 2,2%

15 Abondance relative en C : 29,6%

Zr/P : 0,51

Na/P : 0,49

N/P : 0,44

C/N : 15,7

20 Phosphate de zirconium 2

Dans un réacteur (25 °C) muni d'une agitation on introduit 1150.5 g de slurry de ZrP préparé selon l'enseignement de Wo 2006/008388 avec un extrait sec de 13,1%, le pH est de 2,4 et la conductivité inférieure à 2 m.S.cm. On ajoute 100 ml d'une solution de soude 5 N en 15 minutes, l'agitation est
25 maintenue pendant 2 heures à 25 °C. On ajoute ensuite 50 ml d'une solution d'hexaméthylène diamine molaire, la suspension est agitée pendant 2 heures à 25 °C. Puis on ajoute 2 litres d'une solution éthanolique d'octadécylamine technique (pureté de 90% - ACROS) à une concentration de 45 g/l. L'agitation est maintenue pendant 16 heures à 25 °C.

30 Le milieu réactionnel est séparé par centrifugation, la fraction solide est séchée à 50 °C pendant 72 heures. La poudre obtenue est broyée à l'aide d'un broyeur mortier pilon du type Retch.

La composition chimique du produit conduit aux ratios suivants:

Ratio Na/P : 0,483

35 Ratio N/P : 0,41

Suivant l'analyse DRX (d002) la distance interlamellaire est de 48 Å

On récapitule dans le tableau 1 qui suit les caractéristiques principales des phosphates de zirconium préparés ci-dessus et utilisés dans les exemples.

Tableau 1

Phosphate de zirconium	Agent d'intercalation	Espace interlamellaire DRX (Å)	densité
1	HMD/ODA	15,6/23,8/48 (mélange de phases)	1,61
2	HMD/ODA	48	1,61

5

Compositions d'élastomère

- Formulation

On prépare différentes compositions d'élastomères dont les formulations sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

10

Tableau 2

Composition	Exemple 1 comparatif	Exemple 2 comparatif	Exemple 3	Exemple 4
Caoutchouc (1)	100	100	100	100
Charge Silice (2)	50	50	50	50
Agent de couplage (3)	6,4	6,4	6,4	6,4
Silice (2)	-	5	-	-
Phosphate de zirconium 1	-	-	5	-
Phosphate de zirconium 2	-	-	-	5
ZnO	4	4	4	4
Acide stéarique	2	2	2	2
Antioxydant (4)	1,5	1,5	1,5	1,5
Antiozonant (5)	1	1	1	1
CBS (6)	2,5	2,5	2,5	2,5
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5

(1) Caoutchouc naturel SMR - CV60 (société Safic-Alcan)

(2) Silice (Z1165 MP de la société Rhodia) avec surfaces BET et CTAB voisines de 160 et 155 m²/g respectivement, utilisée comme charge renforçante

15

(3) TESPT (Silquest A1289 de la société GE-Osi), agent de couplage

(4) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)

(5) Triméthylquinoléine (Permanax TQ de la société Flexsys)

(6) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la société Bayer), accélérateur de vulcanisation

La composition selon l'exemple 1 comparatif est une composition sans additif. Par rapport à la composition selon l'exemple 1, celle selon l'exemple 2 comparatif comporte en plus de la silice comme additif. Les compositions selon les exemples 3 et 4 sont des compositions selon l'invention car elles contiennent, à titre d'additif, du phosphate de zirconium.

- Préparation des compositions

La préparation des compositions de caoutchouc est conduite en deux phases successives. Une première phase est une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à des températures inférieures à 110°C dans laquelle on introduit le système de vulcanisation.

La première phase, qui a lieu en deux passes, est réalisée au moyen d'un appareil de mélangeage, type mélangeur interne de marque BRABENDER (capacité de 70 ml). Le coefficient de remplissage est de 0,75. La température initiale et la vitesse des rotors (100 t/mn) sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange voisines de 140-160°C.

Cette phase permet d'incorporer les élastomères, puis la charge renforçante (introduction fractionnée) avec tout ou partie du (ou des) agent(s) de couplage, puis les divers activateurs de vulcanisation (acide stéarique, oxyde de zinc) et les agents protecteurs (6-PPD - TQ) ainsi que l'additif phosphate de zirconium selon l'invention. Cette phase se déroule selon le protocole ci-dessous sur une durée comprise entre 5 et 12 minutes.

1^{er} passe

Temps (mn)	Température (°C)	Actions
0	100	Introduction de l'élastomère
1		2/3 de charge + TESTP
3		1/3 de charge
5		Acide stéarique
7	150	tombée

A l'issue de la première passe on laisse refroidir le mélange puis on effectue la seconde passe.

2nde passe

Temps (mn)

Température (°C)

Actions

0

100

Mélange maître

1

ZnO + 6-PPD + TQ

1,5

Phosphate de zirconium

4

150

tombée

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100°C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50°C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 5 minutes.

La composition finale est ensuite calandree sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

On effectue des mesures de rhéométrie sur ces mélanges dits crus à la sortie du calandrage. Ces mesures sont décrites ci-dessous.

Ensuite, on procède à la vulcanisation à l'optimum pour une température de 150°C. Les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum sont mesurées selon les méthodes données ci-dessous.

-Mesures de rhéométrie

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau 3 les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 150°C au moyen d'un rhéomètre ODR MONSANTO 100 S selon la norme DIN 53529.

Selon ce test, la composition à tester est placée dans la chambre d'essai régulée à la température de 150°C durant 30 minutes, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude (3°) d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée.

A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine :

- le couple minimum (Cm) qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ;
- le couple maximum (CM);
- le delta-couple ($\Delta C = CM - Cm$) qui reflète le taux de réticulation entraîné par l'action du système de réticulation et, s'il y a lieu, des agents de couplage;
- et le temps de grillage TS2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au dessus du couple minimum à la température considérée (150°C) et qui reflète le temps pendant lequel il est possible de

mettre en œuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 3.

- Mesures des propriétés mécaniques des vulcanisats

- 5 Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (T98) pour une température de 150 °C.

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF T 46-002 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules 100%, 300% et 500% et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %. L'énergie à la rupture (représentant l'aire sous la courbe) est exprimée en Joules.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4.

- Mesures des propriétés dynamiques des vulcanisats

- 15 Les propriétés sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA3000), selon la norme ASTM D5992.

Les valeurs de facteur de perte ($\tan \delta$) et de module complexe en compression dynamique (E^*) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette cylindrique de section 95 mm² et de hauteur 14 mm). L'échantillon est soumis au départ à une prédéformation de 10% puis à une déformation sinusoïdale en compression alternée de plus ou moins 2%. Les mesures sont réalisées à 60 °C et à une fréquence de 10 Hz.

Les résultats, présentés dans le tableau 5, sont le module complexe en compression (E^* - 60 °C - 10 Hz) et le facteur de perte ($\tan \delta$ - 60 °C - 10 Hz).

25 Résultats

Tableau 3
Mesures de rhéométrie

Exemple	Exemple 1 comparatif	Exemple 2 comparatif	Exemple 3	Exemple 4
Cm (Dn.m)	6,8	7,8	7,6	7,5
CM (Dn.m)	80,3	79,8	84,1	84,4
delta-couple (dN.m)	73,5	72,01	76,54	76,98
TS2 (min)	11'09	10'35	8'44	8'06
Vret max (dN.m/min)	12,92	10,44	25,00	26,96

Dans le cas des exemples 3 et 4 selon l'invention, on voit que l'ajout d'un additif phosphate de zirconium à espace interlamellaire de 48 Å ne perturbe pas

le niveau de couples (Cm, CM) par rapport aux exemples comparatifs 1 et 2 mais améliore de manière significative la cinétique de réticulation (Vret max).

Ce dernier point est avantageux lors de la cuisson finale du produit et ce sans réduire de manière importante le temps de grillage, comme cela apparaît

5 par la mesure de TS2.

Tableau 4
Mesures des propriétés mécaniques

Exemple	Exemple 1 comparatif	Exemple 2 comparatif	Exemple 3	Exemple 4
Module. 100 (MPa)	2,28	2,21	2,56	2,75
Module. 300 (MPa)	11,2	10,1	11,7	12,2
Module. 500 (MPa)	22,1	19,9	22,9	23,9
Résistance à la rupture (MPa)	30,9	29,1	29,6	30,8
Allongement à la rupture (%)	678,0	710,6	642,0	660,0
Energie rupture (j)	7,67	7,68	7,03	7,74

Dans le cas de l'exemple comparatif 2, l'ajout d'un additif type silice conduit à diminuer les modules aux grandes déformations (M300 et M500) par rapport à l'exemple comparatif 1.

Dans le cas des exemples 3 et 4, l'ajout d'un additif phosphate de zirconium à espace interlamellaire de 48 Å permet d'augmenter les modules aux grandes déformations (M300 et M500) par rapport aux exemples 1 et 2 notamment pour l'additif de l'exemple 4.

15

Tableau 5
Mesures des propriétés dynamiques

Exemple	Exemple 1 comparatif	Exemple 2 comparatif	Exemple 3	Exemple 4
E* - 60°C - 10 Hz	6,52	5,83	6,89	6,77
tan δ - 60°C - 10 Hz	0,070	0,097	0,063	0,068

Dans le cas de l'exemple 2, l'ajout d'un additif type silice conduit à dégrader notablement les propriétés d'hystérèse (mesurées via le facteur de perte à 60 °C) par rapport à l'exemple 1.

20

Dans le cas des exemples 3 et 4, l'ajout d'un additif phosphate de zirconium à espace interlamellaire de 48 Å ne dégrade pas les propriétés notamment par rapport à l'exemple 1.

5 EXEMPLES 5 ET 6

L'exemple 5 est un exemple comparatif et l'exemple 6 un exemple selon l'invention.

On utilise le phosphate de zirconium 2.

- 10 On prépare deux compositions à base d'un élastomère synthétique dont les formulations sont données dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

Composition	Exemple 5 comparatif	Exemple 6
Caoutchouc (1)	100	100
Charge Silice	50	50
Agent de couplage	6,4	6,4
Phosphate de zirconium 2	-	5
ZnO	4	4
Acide stéarique	2	2
Antioxydant	1,5	1,5
Antiozonant	1	1
CBS	2,5	2,5
Soufre	1,5	1,5

(1) Poly(cis-1,4-isoprène) synthétique (Natsyn 2200 de la société Goodyear Chemicals)

- 15 Tous les autres éléments de la composition sont ceux qui figurent dans le tableau 2.

Les compositions sont préparées de la même manière que celle décrite pour les exemples 1 à 4 et on effectue les mêmes types de mesures. Les résultats sont donnés dans les tableaux qui suivent.

Tableau 7
Mesures de rhéométrie

Exemple	Exemple 5 comparatif	Exemple 6
Cm (dN.m)	9,3	8,8
CM (dN.m)	74,4	80,0
delta-couple (dN.m)	65,05	71,23
TS2 (min)	10'02	6'13
Vret max (dN.m/min)	8,09	18,52

5 Dans le cas de l'exemple 6 selon l'invention, on voit que l'ajout d'un additif phosphate de zirconium à espace interlamellaire de 48 Å améliore de manière significative la cinétique de réticulation (Vret max).

Ce dernier point est avantageux lors de la cuisson finale du produit et ce sans réduire de manière importante le temps de grillage, comme cela apparaît par la mesure de TS2.

Tableau 8
Mesures de rhéométrie

10

Exemple	Exemple 5 comparatif	Exemple 6
Module 100 (MPa)	1,94	2,33
Module 300 (MPa)	8,1	9,9
Module 500 (MPa)	16,8	19,7
Résistance à la rupture (MPa)	30,2	31,5
Allongement à la rupture (%)	745,0	729,7
Energie rupture (j)	7,79	8,41

Dans le cas de l'exemple 6, l'ajout d'un additif phosphate de zirconium à espace interlamellaire de 48 Å permet d'augmenter les modules aux grandes déformations (M300 et M500) par rapport à l'exemple 5.

Tableau 9
Mesures des propriétés dynamiques

15

Exemple	Exemple 5 comparatif	Exemple 6
E* - 60°C - 10 Hz	6,58	7,42
tan δ - 60°C - 10 Hz	0,095	0,073

Dans le cas de l'exemple 6, l'ajout d'un additif phosphate de zirconium à espace interlamellaire de 48 Å améliore les propriétés d'hystérèse mesurées par le facteur de pente $\tan \delta$ à 60 °C.

5 EXEMPLE 7

- Phosphate de zirconium

On prépare un phosphate de zirconium selon le mode opératoire suivant. On introduit dans un réacteur muni d'une agitation 1000 g de suspension de phosphate de zirconium préparé selon l'exemple 1 de la demande de brevet
10 WO 2006/008388 avec un extrait sec de 12,6%, le pH est de 2,4 et la conductivité inférieure à 2 m.S.cm. 120,5 g d'aminopropylmorpholine (AMP) sont solubilisés à température ambiante dans 280 g d'eau, la solution obtenue est ajoutée en 30 mn dans la suspension acide de phosphate de zirconium agitée. L'agitation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante.
15 Le pH est de 10,5.

La suspension obtenue est séchée à 50 °C pendant 72 heures. La poudre obtenue est broyée à l'aide d'un broyeur mortier pilon.

Le ratio N/P déterminé par analyse chimique est de 1,73.

La distance interlamellaire est de 23 Å, on ne détecte pas de ZrP non
20 intercalé.

- Formulation

On prépare une composition d'élastomère A selon une formulation simplifiée comprenant 100 parties en poids du caoutchouc mentionné dans le tableau 2, 5 parties en poids du phosphate de zirconium préparé comme décrit
25 ci-dessus et 1,88 parties en poids de soufre.

A titre comparatif on prépare aussi deux compositions d'élastomère B et C selon une formulation simplifiée comprenant 100 parties en poids du caoutchouc mentionné dans le tableau 2 et 1,88 parties en poids de soufre pour la composition B; 100 parties en poids et 5 parties en poids respectivement du
30 caoutchouc et de la silice mentionné dans le tableau 2 et 1,88 parties en poids de soufre pour la composition C.

- Préparation de la composition

Le procédé de préparation de la composition de caoutchouc est conduit en une phase de préparation. Cette phase consiste dans une phase de travail
35 thermomécanique à des températures inférieures à 110 °C avec l'introduction du système de vulcanisation.

Cette phase est réalisée au moyen d'un appareil de mélangeage, type mélangeur interne de marque BRABENDER (capacité de 70 ml). Le coefficient

de remplissage est de 0,8. La température initiale et la vitesse des rotors sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange inférieures à 110-120 °C.

Elle permet d'incorporer le caoutchouc naturel, puis le phosphate de zirconium et enfin le soufre. Pour cette phase, la durée est comprise entre 5 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), la composition finale est calandree sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

Le lendemain, après conditionnement de la composition finale calandree entre une feuille de terphane fine dans les empreintes du moule à vulcaniser et une plaque de terphane épaisse recouvrant l'ensemble, la vulcanisation est conduite à une température de 150 °C durant 30 minutes.

Ensuite, les propriétés mécaniques en traction uniaxiale à 200 mm/min sont mesurées pour voir l'effet du phosphate.

- Propriétés mécaniques des vulcanisats :

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (T98) pour une température de 150 °C.

Les essais en traction uniaxiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF T 46-002 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 200 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules 100%, 300% et 500%, et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa; l'allongement à la rupture est exprimé en %. Il est possible de déterminer un indice de renforcement à partir du rapport entre les modules à 500% et le module à 100% de déformation.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10

Composition	A	B comparatif	C comparatif
Résistance à la rupture (MPa)	2,13	0,22	0,24
Allongement à la rupture (%)	1059%	691%	756%
Module 100 (MPa)	0,3	0,16	0,15
Module 300 (MPa)	0,41	0,16	0,15
Module 500 (MPa)	0,56	0,18	0,17
Indice de renforcement (Module 500/Module 100)	1,87	1,13	1,13

Ces résultats montrent un effet de l'additif sur le comportement mécanique du caoutchouc naturel sous traction avec un renforcement accru comme cela apparaît de l'indice de renforcement et des propriétés ultimes (allongement et résistance à la rupture).

REVENDICATIONS

- 1- Composition à base d'au moins un élastomère qui présente une phase
5 cristalline au repos ou sous contrainte, caractérisée en ce qu'on y a incorporé un phosphate de zirconium ou de titane cristallisé, à structure lamellaire, comportant un agent d'intercalation interlamellaire et dont l'espace interlamellaire est d'au moins 12 Å.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on y a incorporé un phosphate de zirconium dont l'espace interlamellaire est d'au moins 15 Å, notamment 20 Å.
- 15 3- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on y a incorporé un phosphate de zirconium dont l'espace interlamellaire est d'au moins 45 Å.
- 20 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'on y a incorporé un phosphate de zirconium dont l'espace interlamellaire est un multiple de la maille cristalline de l'élastomère.
- 25 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élastomère est un caoutchouc naturel, du poly(cis-1,4-isoprène) synthétique ou du poly(cis-1,4-butadiène).
- 30 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité exprimée en masse et en partie de phosphate de zirconium pour 100 parties en élastomère comprise entre 0,5 et 20, plus particulièrement entre 1 et 15.
- 35 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le phosphate de zirconium comporte un agent d'intercalation qui est un composé organique de type amine primaire, secondaire ou tertiaire, diamine, triamine, alcool, amino-acide, amino-alcool, amide, oligoamide ou un mélange d'amines.

- 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le phosphate de zirconium est constitué de particules d'épaisseur d'au plus 30 nm et de longueur comprise entre 0,1 μm et 2 μm .
- 5 9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le phosphate de zirconium contient un cation alcalin ou l'ion ammonium.
- 10- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un élastomère ne présentant pas de phase cristalline au repos ou sous contrainte, notamment du type copolymère de styrène-butadiène.
- 10 11- Article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'une des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/057124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/32 C08K9/04

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)
C08K

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199734 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-369600 XP002415990 & JP 09 157449 A (RASA KOGYO KK) 17 June 1997 (1997-06-17) abstract	1-6,8,9, 11
A	FR 2 849 018 A1 (RHODIA ELECT & CATALYSIS [FR]) 25 June 2004 (2004-06-25) claims 1,8-11 page 9, lines 23-25; examples 4-8	1-11
A	FR 2 813 300 A1 (RHODIANYL [FR]) 1 March 2002 (2002-03-01) page 4, lines 16-32; claims 1,4 page 5, lines 6,7	1-11
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

E earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2007

Date of mailing of the international search report

28/08/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/057124

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/096903 A2 (RHODIA ENGINEERING PLASTICS S [IT]; MATHIEU OLIVIER [FR]; ECHALIER BRU) 11 November 2004 (2004-11-11) claims 1,9 page 5, line 4 - page 6, line 18 examples 2-4; tables 1-3 -----	1-11
A	FR 2 871 792 A (RHODIA CHIMIE SOC PAR ACTIONS [FR]) 23 December 2005 (2005-12-23) cited in the application claims 1,5,10,11 page 1, lines 17-25 page 2, line 21 - page 3, line 5 page 5, line 34 - page 6, line 32 page 7, lines 28-37 example 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/057124

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9157449	A	17-06-1997	NONE	
FR 2849018	A1	25-06-2004	AU 2003299333 A1 EP 1587754 A1 WO 2004065297 A1 US 2006155030 A1	13-08-2004 26-10-2005 05-08-2004 13-07-2006
FR 2813300	A1	01-03-2002	AU 8600201 A BR 0113434 A CA 2420323 A1 EP 1349807 A1 WO 0216264 A1 JP 2004506585 T MX PA03001583 A US 2004033186 A1	04-03-2002 24-06-2003 28-02-2002 08-10-2003 28-02-2002 04-03-2004 01-11-2004 19-02-2004
WO 2004096903	A2	11-11-2004	BR PI0410518 A CN 1798801 A EP 1618143 A2 JP 2006524732 T KR 20060041162 A US 2007082159 A1	20-06-2006 05-07-2006 25-01-2006 02-11-2006 11-05-2006 12-04-2007
FR 2871792	A	23-12-2005	CA 2570785 A1 CN 1972865 A EP 1765728 A1 WO 2006008388 A1 KR 20070028438 A	26-01-2006 30-05-2007 28-03-2007 26-01-2006 12-03-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/057124

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K3/32 C08K9/04		
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) C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 199734 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-369600 XP002415990 & JP 09 157449 A (RASA KOGYO KK) 17 juin 1997 (1997-06-17) abrégé	1-6,8,9,11
A	----- FR 2 849 018 A1 (RHODIA ELECT & CATALYSIS [FR]) 25 juin 2004 (2004-06-25) revendications 1,8-11 page 9, ligne 23-25; exemples 4-8	1-11
A	----- FR 2 813 300 A1 (RHODIANYL [FR]) 1 mars 2002 (2002-03-01) page 4, ligne 16-32; revendications 1,4 page 5, ligne 6,7 ----- -/--	1-11
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 août 2007		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/08/2007
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Dury, Olivier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/057124

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2004/096903 A2 (RHODIA ENGINEERING PLASTICS S [IT]; MATHIEU OLIVIER [FR]; ECHALIER BRU) 11 novembre 2004 (2004-11-11) revendications 1,9 page 5, ligne 4 - page 6, ligne 18 exemples 2-4; tableaux 1-3 -----	1-11
A	FR 2 871 792 A (RHODIA CHIMIE SOC PAR ACTIONS [FR]) 23 décembre 2005 (2005-12-23) cité dans la demande revendications 1,5,10,11 page 1, ligne 17-25 page 2, ligne 21 - page 3, ligne 5 page 5, ligne 34 - page 6, ligne 32 page 7, ligne 28-37 exemple 1 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/057124

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 9157449	A	17-06-1997	AUCUN	
FR 2849018	A1	25-06-2004	AU 2003299333 A1 EP 1587754 A1 WO 2004065297 A1 US 2006155030 A1	13-08-2004 26-10-2005 05-08-2004 13-07-2006
FR 2813300	A1	01-03-2002	AU 8600201 A BR 0113434 A CA 2420323 A1 EP 1349807 A1 WO 0216264 A1 JP 2004506585 T MX PA03001583 A US 2004033186 A1	04-03-2002 24-06-2003 28-02-2002 08-10-2003 28-02-2002 04-03-2004 01-11-2004 19-02-2004
WO 2004096903	A2	11-11-2004	BR PI0410518 A CN 1798801 A EP 1618143 A2 JP 2006524732 T KR 20060041162 A US 2007082159 A1	20-06-2006 05-07-2006 25-01-2006 02-11-2006 11-05-2006 12-04-2007
FR 2871792	A	23-12-2005	CA 2570785 A1 CN 1972865 A EP 1765728 A1 WO 2006008388 A1 KR 20070028438 A	26-01-2006 30-05-2007 28-03-2007 26-01-2006 12-03-2007