

(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
28 juin 2018 (28.06.2018)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/115168 A1

(51) Classification internationale des brevets :

<i>C08C 19/25</i> (2006.01)	<i>B01J 19/18</i> (2006.01)
<i>C08C 19/44</i> (2006.01)	<i>C08F 236/10</i> (2006.01)
<i>C08F 36/00</i> (2006.01)	<i>C08F 236/06</i> (2006.01)
<i>C08F 4/48</i> (2006.01)	<i>C08F 212/08</i> (2006.01)
<i>C08F 2/06</i> (2006.01)	

FAUVARQUE-NUYTEN, Claire ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/083897

(22) Date de dépôt international :

20 décembre 2017 (20.12.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1663005 21 décembre 2016 (21.12.2016) FR

(71) **Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 12 cours Sablon, 63000 CLERMONT FERRAND (FR).

(72) **Inventeurs : DESSENDIER, Marie-Hélène** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **DIRE, Charlotte** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(74) **Mandataire : CASALONGA** ; 8 avenue Percier, 75008 Paris (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

(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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** METHOD FOR CONTINUOUS POLYMERISATION OF MODIFIED DIENE ELASTOMER WITH LITHIUM AMIDE INITIATOR

(54) **Titre :** PROCÉDÉ DE POLYMÉRISATION CONTINU D'ÉLASTOMÈRE DIÉNIQUE MODIFIÉ AVEC INITIATEUR AMIDURE DE LITHIUM

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for continuous synthesis of a modified diene elastomer comprising at least one silicon atom directly linked to the elastomer chain, said method comprising: a) a polymerisation step using n reactors r1 to rn, provided with an internal stirring system, assumed to be perfectly stirred, arranged in series, n ranging from 2 to 15, reactor r1 being supplied with an input solution comprising a solvent, one or more monomers, an anionic polymerisation initiator selected among lithium amides, and a polar agent, one or more of the reactors r2 to rn optionally also being supplied by re-injection of a purified solution comprising solvent and/or one or more monomers and/or polar agent, the temperature in each reactor ranging from 20°C to 150°C and being no lower than the temperature in the reactor that immediately precedes same, the temperature in reactor rn being higher than the temperature in reactor r1, the living diene elastomer obtained having a polymolecularity index ranging from 1.1 to 1.7; and b) a step of modifying the living diene elastomer obtained in the preceding step by means of a functionalisation, coupling or star-branching agent.

(57) **Abstrégé :** Procédé de synthèse en continu d'un élastomère diénique modifié comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, comprenant: a) une étape de polymérisation au moyen de n réacteurs r1 à rn, équipés d'un système d'agitation interne, supposés parfaitement agités, disposés en série, n variant de 2 à 15, le réacteur r1 étant alimenté par une solution d'entrée comprenant un solvant, un ou plusieurs monomères, un initiateur de polymérisation anionique choisi parmi les amidures de lithium et un agent polaire, un ou plusieurs des réacteur(s) r2 à rn étant éventuellement en outre alimenté(s) par réinjection d'une solution purifiée comprenant du solvant et/ou du ou des monomères et/ou de l'agent polaire, la température de chaque réacteur variant de 20 à 150°C et étant supérieure ou égale à la température du réacteur qui le précède immédiatement, la température du réacteur rn étant supérieure à la température du réacteur r1, l'élastomère diénique vivant obtenu présentant un indice de polymolécularité variant de 1,1 à 1,7, b) une étape de modification de l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape précédente au moyen d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage.

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

**Procédé de polymérisation continu d'élastomère diénique
modifié avec initiateur amidure de lithium**

5

La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse en continu, au moyen de plusieurs réacteurs en série, d'un élastomère diénique modifié présentant une distribution étroite de poids moléculaires, permettant d'obtenir, dans le cas d'une initiation avec un
10 amidure de lithium, un taux élevé de fonctions dans l'élastomère autres que celles apportées par l'initiateur.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des polymères possédant de bonnes propriétés mécaniques
15 et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution d'enveloppes de pneumatiques tels que, par exemple, des sous-couches, des gommes de liaison entre caoutchoucs de différentes natures ou
20 d'enrobage de renforts métalliques ou textiles, des gommes de flancs ou des bandes de roulement et obtenir des pneumatiques aux propriétés améliorées, notamment possédant une résistance au roulement réduite.

La réduction de l'hystérèse des mélanges est un objectif permanent de l'industrie du pneumatique afin de limiter la
25 consommation de carburant et de préserver ainsi l'environnement. Cela doit toutefois se faire en conservant intacte l'aptitude à la mise en œuvre des mélanges.

Pour atteindre l'objectif de baisse d'hystérèse, de nombreuses solutions ont déjà été expérimentées. En particulier, on peut citer la
30 modification de la structure des polymères et des copolymères diéniques en fin de polymérisation au moyen d'agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage dans le but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère ainsi modifié et la charge, qu'il

s'agisse du noir de carbone ou d'une charge inorganique renforçante. On peut également citer l'utilisation d'un amorceur fonctionnel possédant un groupement fonctionnel interactif avec la charge.

5 A titre d'illustration de cet art antérieur, on peut mentionner l'utilisation d'élastomères diéniques fonctionnalisés par des composés alcoxysilanes et des composés aminés.

On peut citer le brevet JP4655706B2 qui propose de combiner la fonctionnalisation du bout de chaîne vivant avec un composé du type alcoxysilane porteur d'une fonction amine à l'amorçage avec un
10 alkyllithium fonctionnel amine dans le but de minimiser l'hystérèse. De la même façon, dans la demande de brevet US20120245275A1, il est proposé de combiner la fonctionnalisation du bout de chaîne vivant avec un composé du type alcoxysilane porteur d'une fonction amine à l'amorçage avec un amidure de lithium mais également avec un
15 monomère fonctionnel du type vinylaminosilane. Enfin, dans les demandes de brevets WO2015063161A1, WO2015044225A1, WO2015018772A1 et WO2015018600A1, il est proposé de combiner l'amorçage avec un amidure de lithium avec la réaction du bout de chaîne vivant avec des composés du type alcoxysilane porteurs de
20 différents groupements possédant une affinité envers la silice.

Comme illustré ci-dessus, l'utilisation d'amorceurs fonctionnels possédant un groupement interactif envers la silice tels que les alkyllithium fonctionnels amine ou les amidures de lithium présente un intérêt pour diminuer la résistance au roulement en
25 diminuant la dissipation d'énergie liée aux bouts de chaîne libres. Il semble donc intéressant de pouvoir les utiliser à l'échelle industrielle dans des procédés de synthèse d'élastomères compétitifs.

Il est connu de l'homme de l'art que les procédés de synthèse en continu sont plus compétitifs que les procédés de synthèse en
30 discontinus pour lesquels des arrêts et redémarrages fréquents sont nécessaires. Mais alors que l'utilisation d'amorceur du type amidure de lithium conduit à l'obtention conjointe de conversions en monomères élevées (supérieures à 85%) et de taux de chaînes polymères vivantes sous forme C^-Li^+ élevés en procédé discontinu

(supérieurs ou égaux à 90%), une conversion élevée en monomères (supérieure à 85%) est associée à un faible taux de chaînes polymère vivantes et donc à un faible taux de chaînes fonctionnalisables (inférieur à 60%) et un taux élevé de chaînes polymère fonctionnalisables (supérieur ou égal à 90%) est associé à une faible conversion en monomères (inférieure à 70%) dans le cas d'un procédé continu classique à un réacteur.

La réduction de la distribution des masses moléculaires avant fonctionnalisation de l'élastomère permet également d'améliorer le compromis hystérèse / mise en œuvre du matériau.

La synthèse des élastomères avec un procédé de type discontinu est préférable à cet égard, car ce type de procédé permet un contrôle de la distribution moléculaire afin d'obtenir des copolymères diéniques avec une distribution étroite de poids moléculaire avant fonctionnalisation, à la différence d'un procédé continu qui donne accès à une distribution large de poids moléculaires.

On peut citer à titre d'exemple les brevets US 6 313 232, EP 1318172 et EP 1 829 906 affirmant que les produits présentant une faible polydispersité sont favorables à une hystérèse réduite. Les polymères linéaires à distributions moléculaires étroites présentent en plus une mise en œuvre améliorée.

Le brevet US 5 587 420 décrit une méthode de polymérisation de monomères diéniques en solution en solvant hydrocarboné utilisant comme initiateur un composé organolithié en discontinu. Un composé organotin est ajouté pendant ou à la fin du batch. Ce type de procédé discontinu est moins productif et moins économique qu'un procédé continu. Cela est décrit dans le brevet US 6 313 232 qui décrit un procédé continu avec une première étape de polymérisation en présence d'un composé dérivé de l'étain suivi d'une étape de fonctionnalisation à l'étain en sortie du réacteur de production d'un polymère diénique avec des propriétés physiques améliorées, dont la diminution de l'hystérèse. Mais les valeurs de polydispersité de polymères synthétisés avec cette méthode ne sont pas indiquées.

Par ailleurs, comme expliqué précédemment, pour que le polymère obtenu puisse être valorisé, le procédé de synthèse doit être compétitif et économique. Dans ce sens, un procédé de type continu est préférable. Cependant, ce type de procédé avec un réacteur parfaitement agité ne permet pas un contrôle de l'indice de polymolécularité comme les procédés du type discontinu.

De nombreux brevets décrivent la synthèse d'élastomères fonctionnels en procédé continu. On peut citer le brevet JP 1988-235305 (63-235305JP) qui décrit un procédé continu de polymérisation économique où le polymère obtenu a une distribution moléculaire large.

Le brevet EP 1 829 906 décrit un procédé continu de production des copolymères diéniques et vinyle aromatiques en présence d'un agent de modification de la polarité (THFA-ethyl) afin d'obtenir une incorporation statistique des monomères. La synthèse se fait au moyen d'au moins deux réacteurs en série. Le copolymère obtenu présente un indice de polymolécularité compris entre 1,6 et 2,5.

On peut également citer le brevet US6372863B1 qui décrit un procédé continu de polymérisation du styrène et du butadiène dans deux réacteurs en série, selon lequel la totalité du styrène est introduit dans le premier réacteur avec une partie seulement du butadiène, le restant du butadiène étant introduit dans le deuxième réacteur. Ce procédé permet de synthétiser des élastomères statistiques de faible taux de vinyl avec une absence de blocs styrène.

Le but de l'invention est donc d'identifier un procédé de synthèse en continu permettant l'obtention conjointe d'une conversion élevée en monomères (supérieure à 70% en masse) et d'un taux de chaînes polymères vivantes élevé (supérieur ou égal à 90% en nombre) et donc un taux de chaînes polymère fonctionnalisables élevé à l'issue de l'étape de polymérisation dans le cas d'une initiation avec un amidure de lithium. Un taux de polymère vivant élevé à l'issue de l'étape de polymérisation est souhaitable afin de pouvoir fonctionnaliser, coupler ou étoiler à souhait les chaînes polymères. Le procédé de synthèse doit également permettre de synthétiser des

élastomères diéniques présentant une faible distribution de masse moléculaire avant fonctionnalisation qui permet un gain sur le compromis hystérèse/mise en œuvre du matériau ainsi synthétisé.

Les inventeurs ont maintenant découvert de façon surprenante que les buts de l'invention pouvaient être obtenus par un procédé de synthèse en continu comprenant plusieurs réacteurs en série, du monomère, du solvant ou un agent polaire étant éventuellement réinjecté dans un ou plusieurs des réacteurs autres que le premier, la conversion massique dans le premier réacteur étant inférieure à 70%, la polymérisation étant poursuivie de telle façon que la conversion massique totale en sortie du dernier réacteur soit supérieure à 70%, l'élastomère diénique obtenu présentant un indice de polymolécularité variant de 1,1 à 1,7 et un faible taux de chaînes mortes.

L'invention a donc pour objet un procédé de synthèse en continu d'un élastomère diénique modifié comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère comprenant :

a) une étape de polymérisation au moyen de n réacteurs r_1 à r_n , équipés d'un système d'agitation interne, supposés parfaitement agités, disposés en série, n variant de 2 à 15, de préférence de 2 à 9, le réacteur r_1 étant alimenté par une solution d'entrée comprenant un solvant, un ou plusieurs monomères, un initiateur de polymérisation anionique choisi parmi les amidures de lithium et un agent polaire, un ou plusieurs des réacteur(s) r_2 à r_n étant éventuellement en outre alimenté(s) par réinjection d'une solution purifiée comprenant du solvant et/ou du ou des monomères et/ou de l'agent polaire, la température de chaque réacteur variant de 20 à 150°C, de préférence variant de 30 à 120°C, et étant supérieure ou égale à la température du réacteur qui le précède immédiatement, la température du réacteur r_n étant supérieure à la température du réacteur r_1 ,

la quantité massique M_1 de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur r_1 étant telle que

$$0,1 < \frac{M_1}{\sum_{j=1}^n M_j} \leq 1$$

la quantité massique M_i de monomère(s) réinjecté(s) dans le réacteur r_i , lorsque $M_i \neq 0$, i variant de 2 à n , étant telle que

$$0 < \frac{M_i}{\sum_{j=1}^n M_j} < 0,9$$

5

et telle que M_i représente de 5 à 100% en masse de la masse de la solution réinjectée dans le réacteur r_i , lorsque $M_i \neq 0$,

où M_j est la quantité massique de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur r_j , j variant de 1 à n ,

10

la quantité massique de l'ensemble des monomères rentrant dans les réacteurs r_1 à r_n représentant 5 à 25% en masse de la somme des entrées massiques totales des réacteurs r_1 à r_n ,

la conversion massique intrinsèque $C_{\text{intrinsèque},1}$ dans le premier réacteur étant inférieure à 70%,
15

où $C_{\text{intrinsèque},1} = P_1/M_1$

où P_1 est la masse de polymère formé dans le réacteur r_1 ,

la conversion massique totale C_{tot} en sortie du réacteur r_n étant supérieure ou égale à 70%,
20

où

$$C_{\text{tot}} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{\sum_{j=1}^n M_j}$$

où P_i est la masse de polymère formé dans le réacteur r_i ,

la conversion massique globale $C_{\text{globale } i}$ dans chaque réacteur r_i , i variant de 1 à n étant telle que
25

$$\frac{C_{\text{tot}}}{n} - 0,2 \times C_{\text{tot}} < C_{\text{globale } i} < \frac{C_{\text{tot}}}{n} + 0,2 \times C_{\text{tot}}$$

30

et $C_{\text{globale } i} > 0$

où

$$C_{globale i} = \frac{P_i}{\sum_{j=1}^n M_j}$$

5 où P_i est la masse de polymère formé dans le réacteur r_i , i variant de 1 à n ,

l'élastomère diénique obtenu présentant un indice de polymolécularité variant de 1,1 à 1,7, de préférence variant de 1,2 à 1,6,

10 b) une étape de modification de l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape précédente au moyen d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère.

15

Dans le cadre de la présente demande, on appelle réinjection le fait de répéter l'action d'injection dans un réacteur r_i' , différent du réacteur r_1 , déjà alimenté par le flux issu de $r_{i'-1}$. La réinjection, lorsqu'elle a lieu, peut être faite directement dans un ou plusieurs des réacteurs, ou, avantageusement, par mélangeage au flux issu de $r_{i'-1}$. La réinjection peut être faite avec des flux de composition identique ou différente du flux d'alimentation de r_1 . Quand la réinjection a lieu dans au moins deux réacteurs, les natures de ces réinjections peuvent être identiques ou différentes. On appelle monomère réinjecté, le monomère injecté dans r_i' non issu du flux provenant de $r_{i'-1}$.

20

25

Ainsi, par quantité massique M_i de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur r_i , on entend, lorsque $i=1$, la quantité de monomère(s) contenu(s) dans la solution d'entrée et introduit(s) à ce titre dans le réacteur 1, et lorsque $i= 2$ à n , la quantité de monomère(s) éventuellement réinjecté(s) dans le réacteur i .

30

Par le contrôle de la conversion dans chaque réacteur et par le nombre de réacteurs, le procédé en continu selon l'invention permet d'obtenir en sortie du dernier réacteur un taux de chaînes vivantes et

donc fonctionnalisables supérieur ou égal à 90% en nombre par rapport au nombre total de chaînes vivantes initiées par un amidure de lithium dans le réacteur r1. Toutefois, la ou les solutions réinjectées doivent être purifiées pour ne pas dégrader le polymère vivant.

5 Dans le cas d'une polymérisation anionique, la chaîne vivante est un carbanion. Le carbanion est une espèce très réactive. Il réagit avec des espèces protiques ou des espèces électrophiles.

 Aussi si la charge du premier réacteur contient des impuretés protiques (alcools, eau, acides ...) ou électrophiles (carbonyles, ...),
10 l'initiateur réagira d'abord avec ces impuretés pour conduire à des espèces inactives (alcoolates) incapables d'initier la polymérisation des monomères. La différence entre la quantité d'initiateur introduit en entrée du réacteur r1 et la quantité d'initiateur ayant réagi avec les impuretés dans le réacteur r1 constitue la quantité d'initiateur actif. Le
15 nombre de chaînes vivantes initiées dans le réacteur r1 est équivalent à cette quantité d'initiateur actif dans le réacteur r1.

 En revanche pour la ou les réinjections ultérieures éventuelles entre les réacteurs, la neutralisation des impuretés apportées par la réinjection se fera par le carbanion polymère. Cette neutralisation
20 empêche la chaîne de polymère de se propager et la chaîne devient donc morte, c'est-à-dire inactive envers la polymérisation mais également la fonctionnalisation. Cette espèce n'est plus réactive avec les agents de stoppage, fonctionnalisation, couplage ou étoilage éventuels.

25 C'est pourquoi, en dehors de la charge du premier réacteur, il est nécessaire de contrôler la pureté de chaque solution réinjectée afin de garantir un taux de polymère mort en sortie du réacteur rn le plus faible possible, soit inférieur à 10% en nombre par rapport au nombre total de chaînes initiées dans le réacteur r1.

30 Par quantité massique de l'ensemble des monomère(s) rentrant dans les réacteurs r1 à rn, on entend la somme de la quantité massique de monomère(s) introduit dans le réacteur r1 par la solution d'entrée et des quantités massiques du ou des monomères éventuellement réinjectés dans l'un ou plusieurs des réacteurs r2 à rn.

Par somme des entrées massiques totales des réacteurs r_1 à r_n , on entend la somme de la quantité massique de la solution d'entrée et des quantités massiques des solutions éventuellement réinjectées.

5 Par indice de polymolécularité, également désigné par indice de polydispersité, on entend le rapport entre la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre. Les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique.

10 Le procédé selon l'invention permet également de contrôler l'indice de polymolécularité du polymère synthétisé par le contrôle de la conversion, l'équilibrage des températures dans chaque réacteur et par le nombre de réacteurs.

15 Le contrôle de la conversion dans tous les réacteurs, en particulier dans le premier et le dernier réacteur, est assuré par la température, le temps de séjour, la quantité d'agent polaire et la quantité de monomère entrant dans ces réacteurs, la concentration en polymère vivant. L'homme du métier sait faire varier ces différents paramètres pour contrôler les conversions dans les différents réacteurs.

20 En travaillant à température croissante, on accélère la propagation dans les réacteurs. C'est pourquoi, de préférence, la température dans au moins un réacteur r_i est supérieure à la température du réacteur r_{i-1} , de préférence la température de chaque réacteur r_i est supérieure à la température du réacteur r_{i-1} , i variant de 2 à n .

25 La réinjection éventuelle d'une partie des monomères dans un ou plusieurs des réacteurs à partir du deuxième impacte la quantité de monomères présents dans le réacteur et le temps de séjour au sein de celui-ci. Ainsi, ces réinjections, qui constituent une mise en œuvre avantageuse du procédé de l'invention, contribuent également à
30 l'équilibrage des conversions, et comme expliqué précédemment, au contrôle de l'indice de polymolécularité.

De façon avantageuse, la très grande pureté des monomères réinjectés permet de diminuer l'impact des réactions secondaires qui ont tendance à élargir la distribution moléculaire du polymère formé.

Les temps de séjour et les températures sont également choisis pour ne pas favoriser ces réactions secondaires.

De préférence, les réacteurs sont équipés d'un mécanisme d'agitation interne.

5 De préférence, la conversion massique intrinsèque $C_{intrinsèque,1}$ dans le réacteur r1 est inférieure à 65%, de préférence inférieure à 60%.

De préférence, la conversion massique totale C_{tot} en sortie du réacteur r_n est supérieure ou égale à 80%, de préférence supérieure ou
10 égale à 85%.

De préférence, le nombre de réacteurs est égal à 2 ou 3, de préférence 2.

Lorsque le nombre de réacteur est égal à 2, le procédé selon l'invention présente de préférence au moins l'une des caractéristiques
15 suivantes et de préférence encore toutes les caractéristiques suivantes :

- une réinjection d'une solution comprenant du ou des monomères est effectuée dans le réacteur r2,
- 20 - la pureté de la solution éventuellement réinjectée dans le réacteur r2 est telle que la proportion du nombre de chaînes mortes dans le flux en sortie du réacteur r2 est inférieure à 5% du nombre de chaînes vivantes initiées dans le réacteur r1,
- 25 - la température des réacteurs r1 et r2 varie de 20 à 150°C, de préférence de 30°C à 120°C la température du réacteur r2 étant supérieure à la température du réacteur r1,
- la quantité massique de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur r1 est supérieure à 10% et inférieure à 100% de la quantité massique totale des monomères introduits dans les
30 réacteurs r1 et r2, lorsqu'une réinjection est effectuée dans r2,
- la quantité massique de monomère(s) réinjecté(s) dans le réacteur r2 est inférieure à 90% en poids du poids total de monomère(s) injecté(s) dans le réacteur r1 et réinjecté(s)

dans le réacteur r2, lorsqu'une réinjection est effectuée dans r2,

- la quantité massique de l'ensemble des monomères rentrant dans les réacteurs r1 à rn représentant 5 à 25% en masse de la somme des entrées massiques des réacteurs r1 et r2, lorsqu'une réinjection est effectuée dans r2,
- la conversion massique intrinsèque dans le réacteur 1 est de préférence inférieure à 65%, de préférence encore inférieure à 60%.

De préférence, le temps de séjour dans le réacteur ri est compris entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 60, de préférence encore entre 10 et 50 minutes. Il est calculé de la manière suivante :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_{vi}}$$

avec :

- V_i , volume du réacteur Ri, i variant de 1 à n
- Q_{vi} = débit volumique sortant du réacteur i.

Comme expliqué précédemment, une solution comprenant du solvant et/ou du ou des monomères et/ou de l'agent polaire est éventuellement réinjectée dans un ou plusieurs des réacteurs r2 à rn.

Comme expliqué précédemment, la pureté de chaque solution réinjectée doit être contrôlée.

Par pureté d'une solution réinjectée, on entend la proportion massique de monomère(s) éventuel, et de solvant éventuel et d'agent polaire éventuel, par rapport à la masse totale de la solution réinjectée.

L'étape de purification consiste à éliminer dans la solution réinjectée les composés protiques (eau, alcool, acides, ...) et électrophiles (carbonyle, ...) pouvant désactiver le bout de chaîne vivant de façon à diminuer leur quantité dans cette solution réinjectée à une teneur inférieure ou égale à 5 mol.% de l'initiateur actif, de préférence inférieure ou égale à 2 mol.% de l'initiateur actif. Chaque

solution réinjectée contient du solvant purifié et/ou des monomères purifiés et/ou de l'agent polaire purifié.

5 Le constituant ou chaque constituant de la ou des solutions réinjectées peut être, avant réinjection, purifié indépendamment par tout moyen de purification habituellement utilisé pour purifier les constituants, par exemple par adsorption, extraction liquide/liquide, extraction gaz/liquide ou distillation.

10 En particulier, le solvant et/ou le ou les monomères et/ou l'agent polaire peuvent être purifiés indépendamment par adsorption, extraction liquide/liquide, extraction gaz/liquide ou distillation.

De façon alternative, la ou les solutions à réinjecter, comprenant tout ou partie de l'ensemble de ses constituants, peut/peuvent être, avant réinjection, purifiée(s) par tout moyen de purification habituellement utilisé pour purifier les constituants, par exemple par adsorption, extraction liquide/liquide, extraction gaz/liquide ou distillation.

20 L'adsorption peut se faire sur zéolithe ou sur alumine.
L'extraction liquide/liquide peut se faire au moyen de la soude.
L'extraction gaz/liquide peut se faire au moyen d'un flux d'air ou d'azote.

La distillation peut être une distillation mono-étagée sans reflux (ou flash) ou une distillation sur colonne éventuellement sous vide.

25 Le flash est effectué au moyen d'un compartiment d'évaporation. La distillation sur colonne est effectuée au moyen d'une colonne de distillation.

Quel que soit le procédé de purification choisi pour chaque constituant ou pour la solution à réinjecter, la phase purifiée est utilisée pour constituer le flux à réinjecter.

30 Selon un mode de réalisation, les résidus du ou des procédés de purification du ou de chaque constituant ou de la ou des solutions à réinjecter sont réinjectés dans la solution d'entrée alimentant le premier réacteur. Ces résidus sont constitués des monomères et/ou du solvant avec une forte concentration en impuretés. Les résidus

peuvent alors soit constituer un appoint en monomère et/ou en solvant et/ou en agent polaire à la solution d'entrée, soit constituer la source unique en monomère et/ou en solvant et/ou en agent polaire de la solution d'entrée. Ce mode de réalisation permet de limiter la perte de matière dans le cas de réinjection.

Par élastomère diénique, doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Plus particulièrement, par élastomère diénique, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs monomères vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 % à 99 % en poids d'unités diéniques, et de 1 à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques.

A titre de diènes conjugués utilisables dans le procédé conforme à l'invention conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3 di(alcoyle en C₁ à C₅)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 2,4 hexadiène, etc.

A titre de monomères vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, méta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyltoluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène et le vinylnaphtalène, etc.

L'élastomère diénique est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, les copolymères de butadiène, en particulier les copolymères de butadiène et d'un monomère vinyl aromatique, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus

particulièrement des copolymères de butadiène-styrène (SBR), des copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), des copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et des copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Parmi ces copolymères, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) sont particulièrement préférés.

L'élastomère diénique est préparé par polymérisation anionique en présence d'un initiateur de polymérisation amidure de lithium compris dans la solution d'entrée.

Les amidures de lithium sont les produits de la réaction d'un composé organolithien, de préférence alkyllithien, et d'une amine secondaire acyclique ou cyclique, de préférence cyclique.

A titre d'amine secondaire utilisable pour préparer les initiateurs, on peut citer la diméthylamine, diéthylamine, dipropylamine, di-n-butylamine, di-sec-butylamine, dipentylamine, dihexylamine, di-n-octylamine, di-(2-ethylhexyl)amine, di-cyclohexylamine, N-méthylbenzylamine, diallylamine, morpholine, piperazine, 2,6-diméthylmorpholine, 2,6-diméthylpiperazine, 1-éthylpiperazine, 2-méthylpipérazine, 1-benzylpiperazine, pipéridine, 3,3-diméthylpipéridine, 2,6-diméthylpipéridine, 1-méthyl-4-(méthylamino)pipéridine, 2,2,6,6-tetraméthylpipéridine, pyrrolidine, 2,5-diméthylpyrrolidine, azétidine, hexaméthylèneimine, heptaméthylèneimine, 5-benzyloxyindole, 3-azaspiro[5,5]undecane, 3-aza-bicycle[3.2.2]nonane, carbazole, bistriméthylsilylamine, la pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine.

L'amine secondaire, lorsqu'elle est cyclique, est de préférence choisie parmi la pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine.

Le composé alkyllithien est de préférence l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc.

La polymérisation est effectuée en présence d'un solvant compris dans la solution d'entrée.

Le solvant utilisé dans le procédé selon l'invention est de préférence un solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane

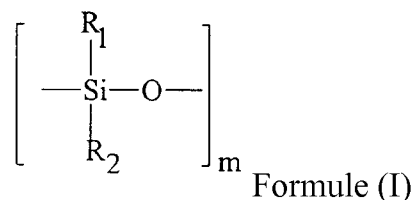
ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène.

Comme expliqué précédemment, la solution d'entrée, ainsi qu'éventuellement l'une ou plusieurs des solutions réinjectées, utilisée(s) dans le procédé selon l'invention comprend/comprennent un agent polaire.

À titre d'agents polaires chélatants utilisables dans le procédé conforme à l'invention conviennent notamment les agents comprenant au moins une fonction amine tertiaire ou au moins une fonction éther et préférentiellement des agents de type tétrahydrofurfuryle éthyle éther ou tétraméthyle éthylènediamine.

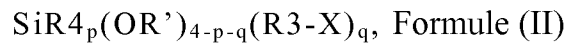
Selon l'invention, l'élastomère diénique vivant compris dans le flux en sortie du réacteur de polymérisation r_n est ensuite mis à réagir avec au moins un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère.

A titre d'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium conviennent les agents de fonctionnalisation de type polysiloxanes cycliques, pour autant que le milieu réactionnel ne permette pas la polymérisation du cyclopolysiloxane. A titre de polysiloxanes cycliques, on peut citer ceux répondant à la formule (I):



avec m représente un nombre entier de valeur allant de 3 à 8, de préférence 3, R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone. Parmi ces composés, on peut citer l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

A titre d'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium conviennent également les composés répondant à la formule (II) :



5 dans laquelle,

- R₃ est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C₁-C₁₈, aromatique en C₆-C₁₈, de préférence un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique, plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C₂ ou C₃ ;
- X est un atome d'hydrogène ou une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante ;
- 10 - les radicaux R', substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₈, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- les radicaux R₄, substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₈ ;
- 20 - p représente un nombre entier de valeur allant de 0 à 2, q représente un nombre entier de valeur 0 ou 1, sous réserve que $p+q \leq 2$.

25

Les différents aspects concernant la formule (II), préférentiels ou non, qui précèdent sont combinables entre eux.

Selon des variantes de l'invention, l'agent de fonctionnalisation de formule (II) ne comporte pas d'autre fonction que celle comprenant l'atome de silicium de type alcoxysilane. Il s'agit alors d'un tétraalcoxysilane, d'un monoalkyl trialcoxysilane, ou d'un dialkyl dialcoxysilane.

Selon d'autres variantes de l'invention, l'agent de fonctionnalisation de formule (II) comporte une fonction autre que la fonction comprenant l'atome de silicium, notamment susceptible d'interagir avec une charge renforçante. Cette dénomination n'exclut toutefois pas la possibilité pour la fonction comprenant l'atome de silicium d'interagir également avec une charge renforçante.

35

Par fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante, on entend de préférence des fonctions comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P. On peut, à titre d'exemple, citer parmi ces fonctions les amines primaires protégées ou non, secondaires protégées ou non ou tertiaires, cycliques ou non, les isocyanates, les imines, les cyano, la fonction thiol protégée ou non, les carboxylates, les époxydes, les phosphines primaires protégées ou non, secondaires protégées ou non ou tertiaires.

Ainsi, selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine primaire, protégée ou non, secondaire, protégée ou non, ou tertiaire. L'atome d'azote peut alors être substitué par deux groupements, identiques ou différents, pouvant être un radical trialkyl silyl, le groupement alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical alkyle en C1-C10, de préférence alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les deux substituants de l'azote forment avec celui-ci un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone,

On peut citer par exemple à titre d'agent de fonctionnalisation dont la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine, les (N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes, les (N,N-dialkylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, les (N-alkylaminopropyl)trialcoxysilanes et les (N-alkylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes dont la fonction amine secondaire est protégée par un groupement trialkyl silyl et les aminopropyltrialcoxysilanes et les aminopropylalkyldialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyl silyl. Les substituants alkyle présents sur l'atome d'azote sont linéaires ou ramifiés et possèdent avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, plus préférentiellement 1 ou 2. Par exemple, conviennent à titre de substituants alkyles les groupements méthylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-, dihexylamino-, hexaméthylèneamino, de préférence les groupements diéthylamino et diméthylamino. Les substituants alcoxy sont linéaires ou ramifiés et possèdent généralement de 1 à 10 atomes de carbone, voire 1 à 8, de préférence de 1 à 4, plus préférentiellement 1 ou 2.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction isocyanate. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(isocyanatopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(isocyanatopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction imine. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le N-(1,3-diméthylbutylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1,3-diméthylbutylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1,3-méthyléthylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1,3-méthyléthylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-ethylidène-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-ethylidène-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1-méthylpropylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1-méthylpropylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-diméthylaminobenzylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-diméthylaminobenzylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(3-

triméthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)-4,5-imidazole et le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-imidazole.

5 Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction cyano. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(cyanopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(cyanopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl étant le
10 groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction thiol, protégée ou non. On peut citer à titre d'exemple les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)trialcoxysilanes, les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)alkyldialcoxysilanes, les (S-trialkylsilylmercptoéthyl)trialcoxysilanes et les (S-trialkylsilylmercptoéthyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl
15 sur l'atome de silicium porteur des groupements alcoxysilanes étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy. Le groupement alkyl sur le silicium
20 lié à l'atome de soufre est le groupement méthyl ou tert-butyl.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction carboxylate. A
25 titre de fonction carboxylate, on peut citer les acrylates ou les méthacrylates. Une telle fonction est de préférence un méthacrylate. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(méthacryloyloxypropyl)trialcoxysilanes et les 3-(méthacryloyloxypropyl)alkyldialcoxysilanes le groupement alkyl
30 étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction époxyde. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi
35 les 3-(glycidyloxypropyl)trialcoxysilanes et les 3-(glycidyloxypropyl)alkyldialcoxysilanes le groupement alkyl étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction phosphine primaire, protégée ou non, secondaire, protégée ou non, ou tertiaire. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi
5 les 3-(P,P-bistriméthylsilylphosphinopropyl)trialcoxysilanes, les 3-(P,P-bistriméthylsilylphosphinopropyl)alkyldialcoxysilanes, les 3-(P,P-alkyltriméthylsilylphosphinopropyl)trialcoxysilanes, les 3-(P,P-alkyltriméthylsilylphosphinopropyl)alkyldialcoxysilanes, les 3-(P,P-dialkylphosphinopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(P,P-dialkylphosphinopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur
10 l'atome de phosphore étant le groupement méthyl, éthyl ou phényl, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

15 Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent l'agent de fonctionnalisation de formule (II), notamment quant à la nature de l'autre fonction susceptible d'interagir avec la charge renforçante, la nature du groupement espaceur R3 et la nature du groupe alcoxysilane sont combinables entre eux. Selon le
20 procédé de l'invention, on peut utiliser un seul agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium ou un mélange d'au moins deux de ces agents.

L'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est avantageusement en solution dans un solvant compatible avec celui compris dans le flux issu du réacteur de polymérisation rn et alimentant le dispositif de fonctionnalisation. Par
25 solvant compatible, on entend généralement solvant miscible avec le solvant de polymérisation. Préférentiellement, ce solvant est identique au solvant de polymérisation.

30 L'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est ajouté dans des proportions telles que le rapport molaire de cet agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium à l'initiateur de polymérisation dépend essentiellement du type d'élastomère diénique modifié voulu et du
35 nombre de sites de l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage réactifs vis-à-vis de l'élastomère vivant. Par sites réactifs, on entend essentiellement dans le cadre de l'invention des liaisons Si-O dans la formule (I), des liaisons Si-OR dans la formule (II).

Ainsi, avec un rapport allant de 0,40 à 0,75, préférentiellement de 0,45 à 0,65 et encore plus préférentiellement de 0,45 à 0,55, on privilégie la formation d'espèces couplées au sein de l'élastomère modifié si l'agent de formule (II) possède au moins deux sites réactifs vis-à-vis de l'élastomère vivant. De la même manière, avec un rapport allant de 0,15 à 0,40, préférentiellement de 0,20 à 0,35, on forme majoritairement des espèces étoilées (3 et/ou 4 branches) au sein de l'élastomère modifié si l'agent de formule (II) possède au moins trois sites réactifs vis-à-vis de l'élastomère vivant. Avec un rapport supérieur ou égal à 0,75, préférentiellement supérieur à 1, on forme majoritairement des espèces fonctionnalisées en bout de chaîne si l'agent possède au moins un site réactif vis-à-vis de l'élastomère vivant. Avec un excès d'agent de formule (II), notamment avec un rapport molaire de cet agent de fonctionnalisation à l'initiateur d'au moins 2, les taux d'espèces autres que les espèces fonctionnalisées en bout de chaîne sont négligeables.

Il est clair pour l'homme du métier que les agents de fonctionnalisation de formule (I) ne permettent de modifier l'élastomère qu'en bout de chaîne, et ne permettent pas le couplage et l'étoilage. Le rapport molaire de cet agent de fonctionnalisation à base de silicium à l'initiateur de polymérisation définit uniquement les proportions de chaînes fonctionnalisées en bout de chaîne et de chaînes non fonctionnelles dans l'élastomère modifié.

L'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est avantageusement injecté en continu de manière homogène dans un dispositif de fonctionnalisation alimenté en entrée du dispositif par le flux en sortie du réacteur de polymérisation r_n comprenant l'élastomère diénique vivant porteur d'un site actif. On entend par dispositif de fonctionnalisation, un ou plusieurs réacteurs en série. Ces réacteurs peuvent être de nature identique ou différente, notamment tubulaire, tubulaire avec dispersion axiale, agité ou supposé parfaitement agité. L'injection en continu d'au moins un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage s'effectue dans au moins un de ces réacteurs.

Le temps de séjour dans chaque réacteur tubulaire, ou tubulaire à dispersion axiale est de préférence compris entre 0 et 120 minutes, notamment entre 0,1 et 60 minutes, plus préférentiellement entre 0,1 et 5 minutes.

Le temps de séjour dans chaque réacteur continu parfaitement agité ou réacteur agité, est de préférence compris entre 0 et 60 minutes, plus préférentiellement entre 5 et 50 minutes.

5 La température de fonctionnalisation varie généralement de 30 à 150°C. De préférence, la température de fonctionnalisation est égale à la température au sein du réacteur de polymérisation qui précède immédiatement le dispositif de fonctionnalisation.

10 Lorsque l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est conforme à la formule (II), une mise en œuvre particulièrement avantageuse de l'invention consiste à utiliser un dispositif pour la fonctionnalisation de l'élastomère diénique vivant conforme à celui décrit dans la demande FR 3 009 556 A1, dont le contenu doit être considéré comme faisant partie de la présente demande. Il est ainsi possible de procéder de manière
15 compétitive, économique et flexible, adaptable à une production industrielle à la synthèse d'élastomères diéniques modifiés avec une maîtrise de la répartition des espèces fonctionnelles (fonctionnalisée en bout de chaîne et/ou couplée et/ou étoilée) au sein de l'élastomère.

20 Le dispositif de fonctionnalisation de cette mise en œuvre avantageuse de l'invention lorsque l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est conforme à la formule (II) peut avoir pour modèle l'un des modèles suivants:

- un réacteur tubulaire avec dispersion axiale, ou
alternativement,
- 25 - un réacteur tubulaire avec dispersion axiale en série avec au moins un réacteur continu agité, supposé parfaitement agité, ou alternativement,
- au moins un réacteur tubulaire avec dispersion axiale, en série avec un réacteur continu agité, supposé parfaitement agité, ou
30 alternativement,
- plusieurs réacteurs tubulaires avec dispersion axiale en série avec plusieurs réacteurs continus agités, supposés parfaitement agités, ou alternativement,
- au moins deux réacteurs continus agités, supposés
35 parfaitement agités, en série.

Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique vivant compris dans le flux en sortie du réacteur de polymérisation rn peut être mis à réagir avec au moins deux agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium, plus particulièrement au

moins deux agents différents conformes à la formule (II). On peut citer par exemple la combinaison d'un trialcoxysilane et d'un alkyldialcoxysilane, porteurs chacun d'une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante de préférence identique, celle-ci étant avantageusement choisie parmi les amines primaires protégées ou non, secondaires protégées ou non ou tertiaires, cycliques ou non, la fonction thiol protégée ou non.

Selon un autre mode de réalisation particulier, éventuellement combinable avec le mode de réalisation précédent, l'élastomère diénique vivant compris dans le flux en sortie du réacteur de polymérisation rn peut être mis à réagir avec en outre un agent de couplage ou d'étoilage à base de silicium ou d'étain. Parmi ceux-ci, on peut citer les dérivés de l'étain ou de silicium de formule MR_xY_{4-x} , M représente un atome Sn ou Si, x représente un nombre entier de valeur 0 à 2, de préférence de valeur 0 à 1, R représente un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et Y est un atome d'halogène, de préférence le chlore. On peut citer à titre d'exemple des composés tels que le tétrachlorure d'étain, le trichlorure de méthyl étain, le dichlorure de diméthyl étain, le tétrachlorosilane, le méthyltrichlorosilane et le diméthylchlorosilane.

La réaction avec cet agent de couplage ou d'étoilage complémentaire peut se faire de manière connue en soi.

Selon l'invention, les aspects préférentiels de ce mode de réalisation particulier du procédé de synthèse de l'élastomère diénique modifié sont combinables avec les différents aspects, préférentiels ou non, des autres modes ou variantes de réalisation du procédé qu'il complète.

Le procédé de synthèse de l'élastomère diénique modifié selon l'invention peut se poursuivre de manière connue en soi.

Selon des variantes de l'invention, le procédé peut comprendre une étape de stoppage classique au moyen par exemple de méthanol ou d'eau.

Selon les variantes de l'invention selon lesquelles l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction amine primaire ou secondaire protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection de l'amine primaire ou secondaire. Cette étape

est mise en œuvre après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement amine protégé avec un acide, une base, un dérivé fluoré tel le fluorure de tétrabutylammonium, un sel d'argent tel que le nitrate d'argent, etc...pour déprotéger cette fonction amine. Ces différentes méthodes sont décrites dans l'ouvrage « Protective Groups in Organic Synthesis, T. W. Green, P. G. M. Wuts, Third Edition, 1999 ». Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

Selon les variantes de l'invention selon lesquelles l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction thiol protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection du thiol. Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement thiol protégé avec de l'eau, un alcool, ou un acide (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide carboxylique). Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

Selon les variantes de l'invention selon lesquelles l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction phosphine primaire ou secondaire protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection de la phosphine. Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement phosphine protégé avec de l'eau, un alcool, ou un acide (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide carboxylique). Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

Selon des variantes de l'invention, le procédé de synthèse peut comprendre une étape d'hydrolyse des fonctions alcoxysilanes hydrolysables, par adjonction d'un composé acide, basique ou neutre

tel que décrit dans le document EP 2 266 819 A1. Les fonctions hydrolysables sont alors transformées en fonction silanol.

5 Selon des variantes de l'invention, le procédé de synthèse avec un agent de fonctionnalisation de formule (I) peut comprendre une étape de réaction avec un composé donneur de protons pour conduire au polymère diénique fonctionnalisé silanol en extrémité de chaîne.

Le procédé de synthèse de l'élastomère diénique modifié selon l'invention peut se poursuivre de manière connue en soi par les étapes de récupération de l'élastomère modifié.

10 Selon des variantes de ce procédé, ces étapes comprennent une étape de stripping en vue de récupérer l'élastomère issu des étapes antérieures sous forme sèche. Cette étape de stripping peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions hydrolysables de l'élastomère diénique modifié, notamment les fonctions alcoxysilanes hydrolysables les transformant en fonctions silanol. Au moins 50 à 15 70% molaire des fonctions hydrolysables peuvent ainsi être hydrolysées.

20 Les élastomères diéniques modifiés selon le procédé de l'invention, peuvent être avantageusement utilisés dans des compositions de caoutchouc en mélange avec un ou plusieurs autres composés. Du fait du taux élevé de fonctions, qu'elles soient issues de l'initiateur de polymérisation ou de la modification post-polymérisation, les élastomères diéniques ainsi modifiés sont 25 particulièrement indiqués pour optimiser les interactions entre l'élastomère et la charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc renforcée, quelle que soit la nature de la charge renforçante.

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

Mesures et tests utilisés

Conversion

5 Les conversions sont mesurées par pesées d'extrait sec de la solution contenant le polymère. Dans cette méthode, de la solution contenant le polymère est prélevée à la sortie du réacteur. Cette solution est introduite dans une barquette préalablement tarée. La masse de solution est ainsi pesée.

10 L'échantillon est séché à 140°C, sous la pression réduite de 200 mmHg pendant 15 minutes. La barquette est ensuite placée dans un dessiccateur contenant du gel de silice pendant 2 minutes. La pesée de la barquette permet alors de déterminer la masse de polymère de l'échantillon prélevé.

15 On remonte alors aux différentes conversions de la façon suivante :

$$C_{\text{intrinsèque } 1} = \frac{m(\text{extrait sec})_1}{m(\text{échantillon})_1} \times \frac{Q_1}{M_1}$$

avec,

20 M₁ est le débit massique en monomères introduit dans le réacteur 1,

Q₁ est la somme de tous les débits massiques des espèces entrant dans le réacteur 1,

$$25 \quad C_{\text{extrait sec } i} = \frac{m(\text{extrait sec})_i}{m(\text{échantillon})_i} \times \frac{Q_i}{\sum_{j=1}^i M_j}$$

Avec,

Q_i la somme de tous les débits massiques des espèces entrant dans le réacteur i,

$$30 \quad C_{\text{globale } i} = C_{\text{extrait sec } i} \times \frac{\sum_{j=1}^i M_j}{\sum_{k=1}^n M_k} - C_{\text{globale } i-1}$$

$$C_{\text{totale}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{globale } i}$$

Microstructure des élastomères

5 La microstructure des élastomères est caractérisée par la technique de spectroscopie proche infrarouge (NIR).

10 La spectroscopie proche infrarouge (NIR) est utilisée pour déterminer quantitativement le taux massique de styrène dans l'élastomère ainsi que sa microstructure (répartition relative des unités butadiène 1,2, 1,4-trans et 1,4 cis). Le principe de la méthode repose sur la loi de Beer-Lambert généralisée à un système multicomposants. La méthode étant indirecte, elle fait appel à un étalonnage multivarié [Vilmin, F.; Dussap, C.; Coste, N. Applied Spectroscopy 2006, 60, 619-29] réalisé à l'aide d'élastomères étalons de composition
15 déterminée par RMN ^{13}C . Le taux de styrène et la microstructure sont alors calculés à partir du spectre NIR d'un film d'élastomère d'environ 730 μm d'épaisseur. L'acquisition du spectre est réalisée en mode transmission entre 4000 et 6200 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre proche infrarouge à transformée de Fourier
20 Bruker Tensor 37 équipé d'un détecteur InGaAs refroidi par effet Peltier.

25 Masse molaire moyenne en nombre et indice de polymolécularité

La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polymolécularité du polymère sont déterminés à l'aide d'une SEC (chromatographie d'exclusion stérique).

30 La technique SEC (« Size Exclusion Chromatography ») permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

La SEC permet d'appréhender les masses molaires moyennes et les distributions des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans le solvant d'élution à une concentration d'environ 1 g.L^{-1} . Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité $0,45 \mu\text{m}$ avant injection.

L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est soit le tétrahydrofurane, soit le tétrahydrofurane + 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine, le débit de 1 mL.min^{-1} , la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min. Un jeu de deux colonnes WATERS de dénomination commerciale "STYRAGEL HT6E" est utilisé. Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est $100 \mu\text{L}$. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER".

Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée pour des SBR de microstructure suivante : 28% massique de motifs type styrène, 18% massique de motifs type 1-2, 31% massique de motifs type 1-4 trans et 23% massique de motifs type 1-4 cis.

Taux de chaînes fonctionnalisées $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ en extrémité de chaîne

La détermination du taux de chaînes fonctionnalisées $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ en extrémité de chaîne est réalisée par analyse RMN.

La RMN 2D ^1H - ^{29}Si permet de vérifier la nature de la fonction grâce aux valeurs de déplacements chimiques des noyaux silicium et

des protons au voisinage ^2J (via 2 liaisons). Elle utilise une valeur de constante de couplage $^2J\ ^1H-^{29}Si$ de 8 Hz. Le déplacement chimique du silicium de l'espèce $SBR(CH_3)_2SiOH$ en extrémité de chaîne est d'environ 11-12 ppm.

5 La RMN ^1H permet de quantifier les groupements méthyl portés par le silicium ($SiCH_3$) par intégration du signal correspondant, situé autour de $\delta = 0$ ppm. Les échantillons sont solubilisés dans le sulfure de carbone (CS_2). 100 μL de cyclohexane deutéré (C_6D_{12}) sont ajoutés pour le signal de lock. Les analyses RMN sont réalisées sur un
10 spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde « large bande » BBIZ 5 mm. Pour l'expérience RMN ^1H quantitative, la séquence utilise une impulsion 30° et un délai de répétition de 2 secondes.

Ainsi, connaissant la quantité totale de chaînes par la valeur de Mn obtenue par analyse SEC, il est possible de déterminer le taux de
15 chaînes fonctionnalisées $(CH_3)_2SiOH$ en extrémité de chaîne.

Outre le taux de chaînes fonctionnalisées, ce taux permet également de déterminer le taux de chaînes mortes dans l'élastomère diénique en sortie du réacteur rn, qui est le complément à 100 du taux de chaînes fonctionnalisées.

20

Taux de chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne avec le composé 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (DMAPTMS)

25 La détermination du taux de chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne avec le composé 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (DMAPTMS) est réalisée par analyse RMN.

Les spectres sont acquis sur un spectromètre BRUKER Avance
30 III HD 500 MHz équipé d'une cryosonde « large bande » BBIZ-grad mm. L'expérience RMN ^1H quantitative utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 à 256 accumulations sont réalisées.

Les expériences bidimensionnelles $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ sont utilisées dans le but de déterminer la structure des polymères fonctionnels.

5 Les échantillons sont solubilisés dans du disulfure de carbone (CS_2). 100 μL de cyclohexane deutéré sont ajoutés à la solution pour le Lock.

La structure chimique finale du polymère fonctionnel est identifiée par RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si .

10 Le spectre RMN 1D ^1H enregistré dans des conditions quantitatives permet de calculer le taux de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane greffé sur le polymère. Les signaux caractéristiques de la fonction greffée sont observables à des déplacements chimiques ^1H situés entre 3,25 ppm et 3,40 ppm pour le groupement méthoxy (Si-OCH_3) et 0,58 ppm à 0,35 ppm pour le motif
15 méthylène en alpha du silicium ($\text{Si-CH}_2\text{-R}$). La quantification du taux de fonction est réalisée à partir de l'intégration des signaux RMN des protons méthylène en alpha du silicium.

La position de la fonction sur le polymère est confirmée par une carte de corrélation bidimensionnelle $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$. Les signaux RMN
20 ^{29}Si du 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane greffé en extrémité de la chaîne polymère correspondent à un massif dont le déplacement chimique est compris entre - 10 ppm et - 8 ppm. Les signaux RMN ^{29}Si du 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane greffé au milieu de la chaîne polymère correspondent à un massif dont
25 le déplacement chimique est compris entre 10 ppm et 9 ppm.

Ainsi, connaissant la quantité totale de chaînes par la valeur de M_n obtenue par analyse SEC, il est possible de déterminer le taux de chaînes fonctionnalisées 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane en extrémité de chaîne.

30 Outre le taux de chaînes fonctionnalisées, ce taux permet également de déterminer le taux de chaînes mortes dans l'élastomère diénique en sortie du réacteur rn, qui est le complément à 100 du taux de chaînes fonctionnalisées.

Taux de chaînes initiées HMN

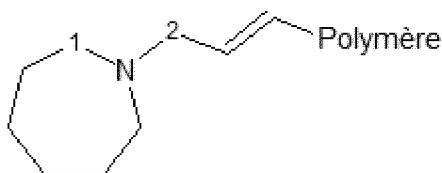
La détermination du taux de chaînes initiées HMN est réalisée
5 par analyse RMN.

Les échantillons (environ 200 mg) sont solubilisés dans environ
1 mL de disulfure de carbone (CS_2). 100 μL de cyclohexane deutéré
sont ajoutés à la solution pour le lock du spectromètre.

Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz
10 BRUKER équipé d'une crysonde « large bande » BBHz-grad 5 mm.

L'expérience RMN ^1H quantitative utilise une séquence simple
impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque
acquisition. 64 à 1024 accumulations sont réalisées. Des expériences
bidimensionnelles $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ont été réalisées pour déterminer la structure
15 des polymères fonctionnels. Les déplacements chimiques proton sont
calibrés par rapport à l'impureté protonnée du CS_2 à 7,18 ppm.

Dans le cas d'un homopolymère de butadiène, soit un
polybutadiène, la mesure RMN 1D ^1H simple impulsion quantitative
permet d'observer deux massifs (2,8 ppm à 3,0 ppm et 2,3 ppm à 2,5
20 ppm) correspondant respectivement aux protons 1 et 2.



25

L'intégration des protons 2 permet d'estimer la quantité de
motifs HMN greffés sur un butadiène 1,4 et l'intégration des protons 1
permet d'estimer la quantité totale de motifs HMN greffés sur les
chaînes polybutadiène.

30

Dans le cas d'un copolymère de butadiène et de styrène, la
mesure RMN 1D ^1H simple impulsion quantitative permet d'observer
un seul massif (2,8 ppm à 3,0 ppm) correspondant aux protons 2.
L'intégration des protons 2 permet d'estimer la quantité de motifs
HMN greffés sur un butadiène 1,4 uniquement. Le signal des protons 1

est masqué par le signal aliphatique de la matrice SBR. Dans le cas d'un SBR, seule la quantité de motifs HMN greffés à un butadiène 1,4 peut donc être estimée.

5 Ainsi, connaissant la quantité totale de chaînes par la valeur de Mn obtenue par analyse SEC, il est possible de déterminer le taux de chaînes initiées HMN (seuls les motifs HMN liés à une unité butadiène 1,4 sont quantifiables dans le cas de copolymères de butadiène et de styrène).

10 Exemples de préparation d'élastomères

Dans une installation pilote de polymérisation continue contenant un ou plusieurs réacteurs continus agités, supposés parfaitement agités selon l'homme l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurfuryl éthyle éther selon les proportions décrites dans chaque exemple. Du n-butyllithium est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée de ligne puis de l'hexaméthylèneamine lithié est introduit afin d'initier les chaînes polymère. La synthèse de l'hexaméthylèneamine lithié est réalisée in situ en continu par réaction d'un équivalent d'hexaméthylèneamine et 1,02 équivalent de butyl lithium dans un réacteur parfaitement agité.

25 Pour les exemples D et E, une épuration de la solution réinjectée de butadiène est réalisée en continu au moyen d'une colonne d'alumines. Cette colonne est garnie d'un lit fixe d'alumines de type Axsorb 920.

Le rapport L/D du lit fixe minimum est de 4

30 Le rapport Diamètre colonne/diamètre moyen particule alumine minimum est de 10

Le Reynolds en fût vide est supérieur à 2.

Le temps de séjour minimum du fluide dans la colonne pleine est de 5 minutes.

La colonne est maintenue dans des conditions suivantes :

- Température = 10°C
- Pression = 5 bar.

5 Pour les exemples A, B, C et D, on effectue un prélèvement en sortie du réacteur rn pour déterminer l'indice de polymolécularité du polymère avant modification. Le prélèvement de polymère vivant est stoppé par introduction de méthanol en large excès molaire par rapport à l'initiateur. L'indice de polymolécularité est alors mesuré par chromatographie d'exclusion stérique.

10 Par ailleurs, en sortie du réacteur rn, le flux élastomère vivant est introduit en continu dans un réacteur tubulaire à dispersion axiale approvisionné en continu par un excès d'hexaméthylcyclotrisiloxane dans du cyclohexane pour fonctionnaliser le polymère vivant.

15 Pour les exemples E, F et G, on effectue un prélèvement en sortie du réacteur rn pour déterminer l'indice de polymolécularité du polymère avant modification. Le prélèvement de polymère vivant est stoppé par introduction de méthanol en large excès molaire par rapport à l'initiateur. L'indice de polymolécularité est alors mesuré par chromatographie d'exclusion stérique.

20 Par ailleurs, en sortie du réacteur rn, le flux d'élastomère vivant est introduit en continu dans un réacteur tubulaire à dispersion axiale approvisionné en continu par un excès de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane en solution dans le méthylcyclohexane (rapport molaire $n(\text{DMAPTMS}) / n(\text{polymère vivant}) = 2$) pour fonctionnaliser l'élastomère en extrémité de chaîne.

30

Les temps de séjour et les concentrations indiqués en exemple sont calculés à partir des débits des différents constituants entrant dans le procédé de polymérisation.

Exemple A – Comparatif - Procédé continu à 1 réacteur et fonctionnalisation des chaînes avec l’hexaméthylcyclotrisiloxane

5 Une synthèse de polymère butadiène/styrène est effectuée selon un procédé comparatif utilisant 1 seul réacteur agité, supposé parfaitement agité.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 1.

10 Tableau 1

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	1	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
%Styrène (1)	33	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofururyl éthyle éther)	$3,51 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$6,45 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
Température	90	°C	1
Conversion massique (3)	85	%	1

- (1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé
- (2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé
- 5 (3) conversion massique en monomères dans le réacteur

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur sont données dans le tableau 2.

10 Tableau 2

Taux vinyl (4)	25,5	%
Taux styrène (5)	28	%
Tg	-45	°C
Ip	2,0	-
Mn	124,1	kg/mol
Quantité de fonctions HMN	6,0	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	81	%
Quantité de fonctions (CH ₃) ₂ SiOH	4,0	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées (CH ₃) ₂ SiOH (7)	50	%

- (4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère
- (5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène
- 15 (6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.
- 20 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions (CH₃)₂SiOH déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

Exemple B – Selon l'invention - 2 réacteurs en série sans réinjection

5

Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 3.

10

Tableau 3

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	35	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	-
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,54 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	62	°C	1
	80		2
Conversion massique globale	59	%	1
	31	%	2
Conversion massique intrinsèque	59	%	1
Conversion massique totale	90	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

15

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 4.

20

Tableau 4

Taux vinyl (3)	25	%
Taux styrène (4)	29	%
Tg	-45	°C
Mn	152,2	kg/mol
IP	1,7	-
Quantité fonctions HMN	5,0	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (5)	76	%
Quantité fonctions (CH ₃) ₂ SiOH	6,0	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées (CH ₃) ₂ SiOH (6)	92	%

(3) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

5 (4) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

(5) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

10 (6) rapport molaire entre la quantité de fonctions (CH₃)₂SiOH déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

15 Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée, un taux de polymère vivant élevé et donc un taux de chaînes fonctionnalisées élevé et une distribution des masses molaires étroite.

20

Exemple C – Comparatif - 2 réacteurs en série avec réinjection non purifiée

5 Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Le butadiène réinjecté n'est pas épuré. Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 5.

10 Tableau 5

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	35	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	-
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,76 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	62	°C	1
	80	°C	2
Réinjection butadiène (3)	30	%	2
Conversion massique globale	50	%	1
	43	%	2
Conversion massique intrinsèque	62	%	1
Conversion totale	93	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

15 (2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

(3) en poids par rapport au poids total des monomères injectés dans l'ensemble des réacteurs

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 6.

Tableau 6

5

Taux vinyl (4)	25	%
Taux styrène (5)	28,5	%
Tg	-45,5	°C
Mn	147,0	kg/mol
IP	1,6	-
Quantité fonctions HMN	5,2	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	76	%
Quantité fonctions (CH ₃) ₂ SiOH	5,7	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées (CH ₃) ₂ SiOH (7)	84	%

(4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

10

(6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

15

(7) rapport molaire entre la quantité de fonctions (CH₃)₂SiOH déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

20

Ainsi, cet exemple montre que si la solution de réinjection n'est pas purifiée alors il n'est pas possible d'obtenir le taux de polymère vivant visé donc un taux de chaînes fonctionnalisées élevé.

Exemple D – Selon l'invention - 2 réacteurs en série avec réinjection purifiée

5 Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Le butadiène réinjecté est épuré par colonne d'alumine. Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 7.

10 Tableau 7

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	35	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	-
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,76 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	62	°C	1
	80	°C	2
Réinjection butadiène (3)	30	%	2
Conversion massique globale	50	%	1
	42	%	2
Conversion massique intrinsèque	62	%	1
Conversion massique totale	92	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

(3) en poids par rapport au poids total des monomères injectés dans l'ensemble des réacteurs

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 8.

Tableau 8

5

Taux vinyl (4)	25	%
Taux styrène (5)	28,5	%
Tg	-45,5	°C
Mn	147,0	kg/mol
IP	1,6	-
Quantité fonctions HMN	5,2	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	76	%
Quantité fonctions (CH ₃) ₂ SiOH	6,5	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées (CH ₃) ₂ SiOH (7)	95	%

(4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

10

(6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

15

(7) rapport molaire entre la quantité de fonctions (CH₃)₂SiOH déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

20

Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée, un taux de polymère vivant élevé et donc un taux de chaînes fonctionnalisées élevé et une distribution des masses molaires étroite.

25

Exemple E – Selon l'invention - 2 réacteurs en série avec réinjection purifiée

5 Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Le butadiène réinjecté est épuré par colonne d'alumine. Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 9.

10

Tableau 9

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	35	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	-
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,76 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	62	°C	1
	80	°C	2
Réinjection butadiène (3)	30	%	2
Conversion massique globale	50	%	1
	42	%	2
Conversion massique intrinsèque	62	%	1
Conversion massique totale	92	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

15 (2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

(3) en poids par rapport au poids total des monomères injectés dans l'ensemble des réacteurs

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 10.

Tableau 10

5

Taux vinyl (4)	25	%
Taux styrène (5)	28,5	%
Tg	-45,5	°C
Mn	145,0	kg/mol
IP	1,6	-
Quantité fonctions HMN	5,0	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	73	%
Quantité fonctions DMAPTMS	6,5	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées DMAPTMS (7)	93	%

(4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

10

(6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

15

(7) rapport molaire entre la quantité de fonctions DMAPTMS déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée, un taux de polymère vivant élevé et donc un taux de chaînes fonctionnalisées élevé et une distribution des masses molaires étroite.

25

Exemple F – Selon l'invention - 3 réacteurs en série avec rampe de température et sans réinjection de butadiène

5 Une synthèse de polymère butadiène/styrène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 3 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 13.

Tableau 13

10

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	3	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
	14		3
%Styrène (1)	28	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$8,8.10^{-5}$	Mol/L	-
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,86.10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
	30	Min	3
Température	50	°C	1
	70	°C	2
	80	°C	3
Conversion massique globale	40	%	1
	30	%	2
	23	%	3
Conversion massique totale	93	%	3
Conversion massique intrinsèque	40	%	1

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

5

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 3 sont données dans le tableau 14.

Tableau 14

10

Taux vinyl (3)	25,5	%
Taux styrène (4)	27,5	%
Tg	-46	°C
Ip	1,45	-
Mn	145,8	kg/mol
Quantité fonctions HMN	5,2	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (5)	76	%
Quantité fonctions DMAPTMS	6,6	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées DMAPTMS (6)	96	%

(3) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(4) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

15

(5) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

20

(6) rapport molaire entre la quantité de fonctions DMAPTMS déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

25

Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une

conversion élevée, un taux de polymère vivant élevé et donc un taux de chaînes fonctionnalisées élevé et une distribution des masses molaires étroite.

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse en continu d'un élastomère diénique modifié comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, comprenant :

- 5 a) une étape de polymérisation au moyen de n réacteurs r1 à rn, équipés d'un système d'agitation interne, supposés parfaitement agités, disposés en série, n variant de 2 à 15, de préférence de 2 à 9, le réacteur r1 étant alimenté par une solution d'entrée comprenant un solvant, un ou plusieurs monomères, un initiateur de polymérisation
- 10 anionique choisi parmi les amidures de lithium et un agent polaire, un ou plusieurs des réacteur(s) r2 à rn étant éventuellement en outre alimenté(s) par réinjection d'une solution purifiée comprenant du solvant et/ou du ou des monomères et/ou de l'agent polaire, la température de chaque réacteur variant de 20 à 150°C, de préférence
- 15 variant de 30 à 120°C, et étant supérieure ou égale à la température du réacteur qui le précède immédiatement, la température du réacteur rn étant supérieure à la température du réacteur r1,

la quantité massique M_1 de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur r1 étant telle que

20
$$0,1 < \frac{M_1}{\sum_{j=1}^n M_j} \leq 1$$

la quantité massique M_i de monomère(s) réinjecté(s) dans le réacteur ri, lorsque $M_i \neq 0$, i variant de 2 à n, étant telle que

25
$$0 < \frac{M_i}{\sum_{j=1}^n M_j} < 0,9$$

et telle que M_i représente de 5 à 100% en masse de la masse de la solution réinjectée dans le réacteur ri, lorsque $M_i \neq 0$,

où M_j est la quantité massique de monomère(s) introduit(s)

30 dans le réacteur rj, j variant de 1 à n,

la quantité massique de l'ensemble des monomères rentrant dans les réacteurs r1 à rn représentant 5 à 25% en masse de la somme des entrées massiques totales des réacteurs r1 à rn,

la conversion massique intrinsèque $C_{intrinsèque,1}$ dans le premier réacteur étant inférieure à 70%,

où $C_{intrinsèque,1} = P_1/M_1$

où P_1 est la masse de polymère formé dans le réacteur r1,

la conversion massique totale C_{tot} en sortie du réacteur rn étant supérieure ou égale à 70%,

où

$$C_{tot} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{\sum_{j=1}^n M_j}$$

où P_i est la masse de polymère formé dans le réacteur ri,

la

la conversion massique globale $C_{globale\ i}$ dans chaque réacteur ri, avec i variant de 1 à n, étant telle que

$$\frac{C_{tot}}{n} - 0,2 \times C_{tot} < C_{globale\ i} < \frac{C_{tot}}{n} + 0,2 \times C_{tot}$$

et

$C_{globale\ i} > 0$

où

$$C_{globale\ i} = \frac{P_i}{\sum_{j=1}^n M_j}$$

où

P_i est la masse de polymère formé dans le réacteur ri, i variant de 1 à n,

l'élastomère diénique vivant obtenu présentant un indice de polymolécularité variant de 1,1 à 1,7, de préférence variant de 1,2 à 1,6,

l'élastomère diénique vivant obtenu présentant un indice de polymolécularité variant de 1,1 à 1,7, de préférence variant de 1,2 à 1,6,

b) une étape de modification de l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape précédente au moyen d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température dans au moins un réacteur r_i est supérieure à la température du réacteur r_{i-1} , de préférence la température du réacteur r_i est supérieure à la température du réacteur r_{i-1} , i variant de 2 à n .

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que n varie de 2 à 3, de préférence $n=2$.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la conversion massique intrinsèque $C_{intrinsèque,1}$ dans le réacteur r_1 est inférieure à 65%, de préférence inférieure à 60%.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la conversion massique totale C_{tot} en sortie du réacteur r_n est supérieure ou égale à 80%, de préférence supérieure ou égale à 85%.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que un ou plusieurs des réacteur(s) r_2 à r_n est en outre alimenté(s) par réinjection d'une solution purifiée comprenant du solvant et/ou du ou des monomères et/ou de l'agent polaire,

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la ou les solutions à réinjecter, ou indépendamment le ou chaque constituant de la ou des solutions

réinjectées est/sont, avant réinjection, purifié(es)(s) par adsorption, extraction liquide/liquide, extraction gaz/liquide ou distillation.

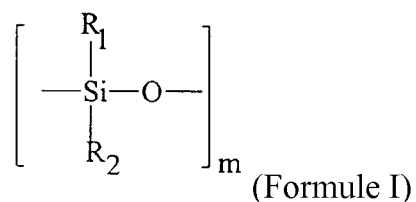
5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les résidus du ou des procédés d'épuration du ou de chaque constituant ou de la ou des solutions à réinjecter sont réinjectés dans la solution d'entrée alimentant le premier réacteur.

10 9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que les résidus du ou des procédés d'épuration du ou de chaque constituant ou de la ou des solutions à réinjecter constituent un appoint en monomère et/ou en solvant et/ou en agent polaire à la solution d'entrée.

15 10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que les résidus du ou des procédés d'épuration du ou de chaque constituant ou de la ou des solutions à réinjecter constituent la source unique en monomère et/ou en solvant et/ou en agent polaire de la solution d'entrée.

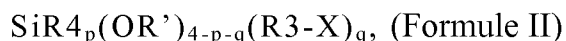
20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le temps de séjour dans le réacteur r_i , i variant de 1 à n , est compris entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 60 minutes, de préférence encore entre 10 et 50 minutes.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, est au moins un polysiloxane cyclique
30 répondant à la formule I :



avec m représente un nombre entier de valeur allant de 3 à 8, de préférence 3, R1 et R2, identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, tel que l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, est au moins un composé répondant à la formule II :



dans laquelle,

- R3 est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C₁-C₁₈, aromatique en C₆-C₁₈, de préférence un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique, plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C₂ ou C₃ ;
- X est un atome d'hydrogène ou une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante ;
- les radicaux R', substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₈, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- les radicaux R4, substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₈ ;

- p représente un nombre entier de valeur allant de 0 à 2,
q représente un nombre entier de valeur 0 ou 1, sous réserve
que $p+q \leq 2$.

5 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que
l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage ne comporte
pas d'autre fonction que celle comprenant l'atome de silicium de type
alcoxysilane.

10 15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que
l'agent de fonctionnalisation de formule II comporte une fonction autre
que la fonction comprenant l'atome de silicium, susceptible d'interagir
avec une charge renforçante, comprenant au moins un hétéroatome
choisi parmi N, S, O, P.

15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la
fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une
amine primaire protégée ou non, secondaire protégée ou non ou
tertiaire, cyclique ou non, un isocyanate, une imine, un cyano, la
fonction thiol protégée ou non, un carboxylate, un époxyde, une
20 phosphine primaire protégée ou non, secondaire protégée ou non, ou
tertiaire.

25 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la
fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une
amine choisie parmi les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilane,
les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)alkyldialcoxysilane, les 3-(N,N-
alkyltriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilane, les 3-(N,N-
alkyltriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilane, les 3-(N,N-
bistriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilane, les 3-(N,N-
bistriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilane, les groupements
alkyl étant méthyl ou éthyl et les groupements alcoxy étant methoxy
30 ou éthoxy.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la
fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une
fonction thiol, protégée ou non, choisie parmi les (S-
trialkylsilylmercaptopropyl)trialcoxysilanes, les (S-

trialkylsilylmercaptopropyl)alkyldialcoxysilanes, (S-trialkylsilylmercaptoéthyl)trialcoxysilanes et les (S-trialkylsilylmercaptoéthyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium porteur des groupements alcoxysilanes étant le groupement méthyl ou éthyl, le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy, et le groupement alkyl sur le silicium lié à l'atome de soufre étant le groupement méthyl ou tert-butyl.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend une étape complémentaire de couplage ou d'étoilage au moyen d'un agent de couplage ou d'étoilage à base de dérivés de l'étain ou de silicium de formule MR_xY_{4-x} , dans laquelle M représente un atome Sn ou Si, x représente un nombre entier de valeur 0 à 2, de préférence de valeur 0 à 1, R représente un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et Y est un atome d'halogène, de préférence le chlore, tels que le tétrachlorure d'étain, le trichlorure de méthyl étain, le dichlorure de diméthyl étain, le tétrachlorosilane, le méthyltrichlorosilane et le diméthyldichlorosilane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/083897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08C19/25 B01J19/18	C08C19/44	C08F36/00 C08F4/48 C08F2/06
ADD. C08F236/10	C08F236/06	C08F212/08
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C08C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/001372 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 January 2016 (2016-01-07)	1-5,11, 12,19
Y	page 24, line 21 - page 26, line 7 page 7, line 11 - page 10, line 29	1-19
Y	WO 2014/040640 A1 (STYRON EUROPE GMBH [CH]; DOERING CHRISTIAN [DE]; KNOLL SUSANNE [DE]; H) 20 March 2014 (2014-03-20) page 83, line 8 - page 86, line 30 page 74, lines 26-27 page 73, lines 18-19 ----- -/-	1-5, 11-19
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 April 2018		Date of mailing of the international search report 26/04/2018
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 Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/083897

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 829 906 A1 (POLIMERI EUROPA SPA [IT]) 5 September 2007 (2007-09-05) cited in the application claims 1-15 paragraphs [0014] - [0018], [0021], [0036] paragraphs [0082] - [0083]; examples 22-32; tables 2-4 -----	1-11,19
Y	EP 0 992 537 A1 (JSR CORP [JP]) 12 April 2000 (2000-04-12) examples 1,3,9; table 2 paragraphs [0033] - [0036] paragraphs [0041] - [0054], [0058] - [0062] -----	1-5,19
A	WO 01/81430 A1 (ENICHEM SPA [IT]; VIOLA GIAN TOMMASO [IT]; SODDU LUCA [IT]; ISIDORI SA) 1 November 2001 (2001-11-01) page 3, line 19 - page 5, line 11 page 8, lines 1-2 page 8, line 20 - page 9, line 21 page 16, line 15 - page 18, line 17 page 19, line 19 - page 20, line 20 -----	1-5,11, 19
A	WO 2009/077837 A1 (PETROFLEX IND E COM S A [BR]; NICOLINI LUIZ FERNANDO [BR]; DE LIRA CLO) 25 June 2009 (2009-06-25) claims 11-23 page 13, line 1 - page 18, line 2 -----	1,12,13, 19
A,P	WO 2017/001637 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 January 2017 (2017-01-05) claims; examples 1,3-5; tables 1,2,5-10 page 11, line 23 - page 12, line 17 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/083897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016001372 A1	07-01-2016	EP 3164270 A1 FR 3023293 A1 JP 2017521547 A WO 2016001372 A1	10-05-2017 08-01-2016 03-08-2017 07-01-2016
WO 2014040640 A1	20-03-2014	BR 112015005491 A2 CN 104718224 A EP 2895515 A1 ES 2642163 T3 HU E033462 T2 JP 6258944 B2 JP 2015529736 A KR 20150055025 A MX 345892 B PL 2895515 T3 RU 2015113561 A SG 11201501331V A TW 201420610 A US 2016060368 A1 WO 2014040640 A1	04-07-2017 17-06-2015 22-07-2015 15-11-2017 28-12-2017 10-01-2018 08-10-2015 20-05-2015 22-02-2017 29-12-2017 10-11-2016 29-04-2015 01-06-2014 03-03-2016 20-03-2014
EP 1829906 A1	05-09-2007	CN 101113188 A EP 1829906 A1 US 2007219316 A1	30-01-2008 05-09-2007 20-09-2007
EP 0992537 A1	12-04-2000	DE 69922900 D1 DE 69922900 T2 EP 0992537 A1 ES 2234193 T3 US 6362272 B1	03-02-2005 12-01-2006 12-04-2000 16-06-2005 26-03-2002
WO 0181430 A1	01-11-2001	AT 394426 T AU 7411301 A CA 2405987 A1 EP 1274737 A1 ES 2306717 T3 HU 0300921 A2 IT MI20000887 A1 JP 3721332 B2 JP 2003531256 A KR 20030005287 A PL 357465 A1 PT 1274737 E US 2004006187 A1 WO 0181430 A1	15-05-2008 07-11-2001 01-11-2001 15-01-2003 16-11-2008 28-07-2003 22-10-2001 30-11-2005 21-10-2003 17-01-2003 26-07-2004 18-08-2008 08-01-2004 01-11-2001
WO 2009077837 A1	25-06-2009	BR PI0705025 A2 WO 2009077837 A1	11-08-2009 25-06-2009
WO 2017001637 A1	05-01-2017	EP 3317305 A1 FR 3038316 A1 SG 11201710071U A WO 2017001637 A1	09-05-2018 06-01-2017 30-01-2018 05-01-2017

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/083897

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08C19/25 C08C19/44 C08F36/00 C08F4/48 C08F2/06 B01J19/18 ADD. C08F236/10 C08F236/06 C08F212/08		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F C08C		
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	WO 2016/001372 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 janvier 2016 (2016-01-07)	1-5, 11, 12, 19
Y	page 24, ligne 21 - page 26, ligne 7 page 7, ligne 11 - page 10, ligne 29 -----	1-19
Y	WO 2014/040640 A1 (STYRON EUROPE GMBH [CH]; DOERING CHRISTIAN [DE]; KNOLL SUSANNE [DE]; H) 20 mars 2014 (2014-03-20) page 83, ligne 8 - page 86, ligne 30 page 74, lignes 26-27 page 73, lignes 18-19 ----- -/-	1-5, 11-19
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 avril 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/04/2018
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 Hollender, C

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 829 906 A1 (POLIMERI EUROPA SPA [IT]) 5 septembre 2007 (2007-09-05) cité dans la demande revendications 1-15 alinéas [0014] - [0018], [0021], [0036] alinéas [0082] - [0083]; exemples 22-32; tableaux 2-4 -----	1-11,19
Y	EP 0 992 537 A1 (JSR CORP [JP]) 12 avril 2000 (2000-04-12) exemples 1,3,9; tableau 2 alinéas [0033] - [0036] alinéas [0041] - [0054], [0058] - [0062] -----	1-5,19
A	WO 01/81430 A1 (ENICHEM SPA [IT]; VIOLA GIAN TOMMASO [IT]; SODDU LUCA [IT]; ISIDORI SA) 1 novembre 2001 (2001-11-01) page 3, ligne 19 - page 5, ligne 11 page 8, lignes 1-2 page 8, ligne 20 - page 9, ligne 21 page 16, ligne 15 - page 18, ligne 17 page 19, ligne 19 - page 20, ligne 20 -----	1-5,11, 19
A	WO 2009/077837 A1 (PETROFLEX IND E COM S A [BR]; NICOLINI LUIZ FERNANDO [BR]; DE LIRA CLO) 25 juin 2009 (2009-06-25) revendications 11-23 page 13, ligne 1 - page 18, ligne 2 -----	1,12,13, 19
A,P	WO 2017/001637 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 janvier 2017 (2017-01-05) revendications; exemples 1,3-5; tableaux 1,2,5-10 page 11, ligne 23 - page 12, ligne 17 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/083897

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016001372	A1	07-01-2016	EP 3164270 A1	10-05-2017
			FR 3023293 A1	08-01-2016
			JP 2017521547 A	03-08-2017
			WO 2016001372 A1	07-01-2016
WO 2014040640	A1	20-03-2014	BR 112015005491 A2	04-07-2017
			CN 104718224 A	17-06-2015
			EP 2895515 A1	22-07-2015
			ES 2642163 T3	15-11-2017
			HU E033462 T2	28-12-2017
			JP 6258944 B2	10-01-2018
			JP 2015529736 A	08-10-2015
			KR 20150055025 A	20-05-2015
			MX 345892 B	22-02-2017
			PL 2895515 T3	29-12-2017
			RU 2015113561 A	10-11-2016
			SG 11201501331V A	29-04-2015
			TW 201420610 A	01-06-2014
			US 2016060368 A1	03-03-2016
			WO 2014040640 A1	20-03-2014
EP 1829906	A1	05-09-2007	CN 101113188 A	30-01-2008
			EP 1829906 A1	05-09-2007
			US 2007219316 A1	20-09-2007
EP 0992537	A1	12-04-2000	DE 69922900 D1	03-02-2005
			DE 69922900 T2	12-01-2006
			EP 0992537 A1	12-04-2000
			ES 2234193 T3	16-06-2005
			US 6362272 B1	26-03-2002
WO 0181430	A1	01-11-2001	AT 394426 T	15-05-2008
			AU 7411301 A	07-11-2001
			CA 2405987 A1	01-11-2001
			EP 1274737 A1	15-01-2003
			ES 2306717 T3	16-11-2008
			HU 0300921 A2	28-07-2003
			IT MI20000887 A1	22-10-2001
			JP 3721332 B2	30-11-2005
			JP 2003531256 A	21-10-2003
			KR 20030005287 A	17-01-2003
			PL 357465 A1	26-07-2004
			PT 1274737 E	18-08-2008
			US 2004006187 A1	08-01-2004
			WO 0181430 A1	01-11-2001
WO 2009077837	A1	25-06-2009	BR PI0705025 A2	11-08-2009
			WO 2009077837 A1	25-06-2009
WO 2017001637	A1	05-01-2017	EP 3317305 A1	09-05-2018
			FR 3038316 A1	06-01-2017
			SG 11201710071U A	30-01-2018
			WO 2017001637 A1	05-01-2017