

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC DE BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE.

②② Date de dépôt : 09.11.20.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 13.05.22 Bulletin 22/19.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 27.10.23 Bulletin 23/43.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : VOISIN FLORIANDRE.

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

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



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC DE BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE

- [0001] La présente invention est relative à des pneumatiques à bande de roulement, en particulier à bande de roulement neige, hiver ou toute saison, aptes à rouler sur des sols recouverts de neige (en anglais appelés « snow tyres », « winter tyres » ou « all season »). De manière connue, ces pneumatiques neige repérés par une inscription M+S ou M.S. ou encore M&S, marquée sur leurs flancs, se caractérisent par un dessin de la bande de roulement et une structure destinés avant tout à assurer dans la boue et la neige fraîche ou fondante un comportement meilleur que celui des pneumatiques du type routier (en anglais appelés « road type tyre ») conçus pour rouler sur des sols non enneigés.
- [0002] Les sols enneigés, dits sols blancs, ont pour caractéristique de présenter un faible coefficient de frottement, ce qui a conduit au développement de pneumatiques neige comportant des bandes de roulement à base de compositions de caoutchouc diénique présentant une faible température de transition vitreuse, Tg. Toutefois la performance d'adhérence sur sol mouillé de ces pneumatiques comportant de telles bandes de roulement est généralement inférieure à celle des pneumatiques routiers dont les bandes de roulement sont généralement à base de compositions de caoutchouc de formulations différentes, notamment à plus haute Tg. Pour répondre à cette problématique, la demande WO 2012/069565 propose une bande de roulement dont la composition comprend un élastomère diénique portant au moins une fonction SiOR, R étant un hydrogène ou un radical hydrocarboné en association avec un taux élevé de charge inorganique renforçante et d'un système plastifiant spécifique.
- [0003] Par ailleurs, depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de mettre en œuvre des compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution d'enveloppes de pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite. Toutefois, la diminution de la résistance au roulement est souvent antinomique avec l'amélioration de l'adhérence tant sur sol mouillé, que sur sol enneigé.
- [0004] En outre, les bandes de roulement neige ou hiver étant généralement pourvues de sculptures plus souples et/ou constituées de composition de caoutchouc plus tendre que les bandes de roulement dite « été », leur résistance à l'abrasion s'en avère souvent réduite. Aussi, il est important de conserver au maximum, voire améliorer, la résistance à l'abrasion des bandes de roulement neige ou hiver.

[0005] Ainsi, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour améliorer davantage un compromis de propriétés que sont la résistance au roulement, l'adhérence sur sol enneigé et la résistance à l'abrasion de bande de roulement de pneumatiques destinés à rouler notamment sur des sols enneigés.

[0006] Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de façon inattendue qu'une composition de caoutchouc spécifique permet d'améliorer davantage le compromis de performance précité. Ainsi, l'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base :

- d'une matrice élastomère comprenant de 25 à 95 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -64°C , et de 5 à 75 pce de polybutadiène modifié avec un groupe fonctionnel capable d'interagir avec de la silice,
- d'au moins une charge renforçante comprenant de la silice,
- d'au moins un agent de couplage de la silice à un élastomère diénique,
- de 25 à 100 pce d'au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C , et
- d'un système de réticulation.

I- DÉFINITIONS

[0007] Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

[0008] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.

[0009] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

[0010] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on décrit un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on décrit également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

[0011] Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la

composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. De préférence par majoritaire, on entend présent à plus de 50%, de préférence plus de 60%, 70%, 80%, 90%, par exemple 100%.

[0012] Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

[0013] Toutes les valeurs de température de transition vitreuse « Tg » décrite dans la présente sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0014] II-1 Matrice élastomérique

[0015] Selon l'invention, la matrice élastomérique de la composition comprend de 25 à 95 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -64°C , de 5 à 75 pce de polybutadiène modifié avec un groupe fonctionnel capable d'interagir avec de la silice.

[0016] Au sens de la présente invention on appelle « copolymère à base de butadiène et de styrène » tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs composés styréniques avec un ou plusieurs butadiène(s). A titre de monomères styrènes conviennent notamment le styrène, les méthylstyrènes, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes. A titre de monomères butadiènes convient notamment le butadiène-1,3. Ces élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés.

[0017] Avantagusement, le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène (SBR). On notera que le SBR peut être préparé en émulsion (ESBR) ou en solution (SSBR). Qu'il s'agisse de ESBR ou de SSBR, le SBR peut être de toute microstructure compatible avec une température de transition vitreuse inférieure à

–70°C. Notamment, le copolymère de butadiène-styrène peut avoir une teneur en styrène comprise entre 1% et 15% en poids et plus particulièrement entre 1% et 5%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 25%.

[0018] Avantageusement, le copolymère à base de butadiène et de styrène est un SSBR.

[0019] Avantageusement, le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de –105°C à –70°C, de préférence de –100°C à –80°C, de préférence entre –95°C et –85°C, de préférence encore entre –95°C et –86°C.

[0020] De préférence, le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère styrène-butadiène présentant l'une quelconque, avantageusement la combinaison de deux ou trois, encore plus avantageusement la totalité, des caractéristiques suivantes :

- il est un copolymère styrène-butadiène préparé en solution (SSBR),
- sa teneur massique en styrène par rapport au poids total du copolymère styrène-butadiène est comprise entre 1 et 10%, de préférence entre 1 et 4 %,
- sa teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 4 et 25%, de préférence entre 10 et 15%,
- sa Tg est comprise dans un domaine allant de –105°C à –70°C, de préférence entre –95°C et –86°C.

[0021] Avantageusement, le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane et au moins une autre fonction, l'atome de silicium du groupe alcoxysilane étant lié à la ou aux chaînes élastomères, le groupe alcoxysilane étant éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol.

[0022] Dans la présente description, la notion de groupe alcoxysilane situé au sein de la structure de l'élastomère s'entend comme un groupe dont l'atome de silicium est situé dans le squelette du polymère et directement relié à celui-ci. Ce positionnement au sein de la structure comprend les extrémités de chaînes polymères. Ainsi, le groupement terminal est inclus dans cette notion. Le groupe alcoxysilane n'est pas un groupe pendant.

[0023] Lorsque le groupe alcoxysilane se situe en bout de chaîne, on dira alors que l'élastomère diénique est fonctionnalisé en bout ou extrémité de chaîne.

[0024] Lorsque le groupe alcoxysilane se situe dans la chaîne élastomère principale, on dira alors que l'élastomère diénique est couplé ou encore fonctionnalisé en milieu de chaîne, par opposition à la position "en extrémité de chaîne" et bien que le groupement ne se situe pas précisément au milieu de la chaîne élastomère. L'atome de silicium de cette fonction lie les deux branches de la chaîne principale de l'élastomère diénique.

[0025] Lorsque l'atome de silicium est en position centrale auquel au moins trois branches

élastomères sont liées formant une structure en étoile de l'élastomère, on dira alors que l'élastomère diénique est étoilé. L'atome de silicium est ainsi substitué par au moins trois branches de l'élastomère diénique.

- [0026] Il convient de préciser qu'il est connu de l'homme du métier que lorsqu'un élastomère est modifié par réaction d'un agent de fonctionnalisation sur l'élastomère vivant issu d'une étape de polymérisation anionique, on obtient un mélange d'espèces modifiées de cet élastomère dont la composition dépend des conditions de la réaction de modification et notamment de la proportion de sites réactifs de l'agent de fonctionnalisation par rapport au nombre de chaînes élastomères vivantes. Ce mélange peut comprendre des espèces fonctionnalisées en extrémité de chaîne, couplées, étoilées et/ou non fonctionnalisées.
- [0027] Avantagement, le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend à titre d'espèce majoritaire l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches de l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, le radical alcoxy étant éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en hydroxyle. Plus particulièrement encore, l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane représente 70% en poids du copolymère à base de butadiène et de styrène.
- [0028] Dans le groupe alcoxysilane le radical alcoyle, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en hydroxyle, le radical alcoyle peut comprendre un radical alkyle en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₄, plus préférentiellement le radical alcoyle est un méthoxy ou un éthoxy.
- [0029] L'autre fonction est de préférence une fonction comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P. On peut, à titre d'exemple, citer parmi ces fonctions, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, cycliques ou non, les isocyanates, les imines, les cyano, le thiol, les carboxylates, les époxydes, les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires.
- [0030] Le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend avantagement au moins une fonction comprenant un atome d'azote. Ainsi, le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend avantagement au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium, et une fonction comprenant un atome d'azote.
- [0031] Cette fonction comprenant un atome d'azote peut être située en extrémité de chaîne et être directement reliée à l'élastomère par l'intermédiaire d'une liaison covalente ou d'un groupement hydrocarboné.
- [0032] Cette fonction comprenant un atome d'azote peut également, et avantagement, être portée par le groupe alcoxysilane. La fonction comprenant un atome d'azote peut être portée par le silicium du groupe alcoxysilane, directement ou par l'intermédiaire

d'un groupe espaceur. Le groupement espaceur peut être un atome, notamment un hétéroatome, ou un groupe d'atomes.

- [0033] Le groupement espaceur peut être un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C_1-C_{18} , saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C_6-C_{18} et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Le radical hydrocarboné peut éventuellement être substitué.
- [0034] Avantageusement le groupement espaceur est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C_1-C_{18} , plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent aliphatique en C_1-C_{10} , plus préférentiellement encore en C_3-C_8 , plus préférentiellement encore un radical hydrocarboné divalent linéaire en C_3 .
- [0035] Le copolymère à base de butadiène et de styrène peut également comprendre une autre fonction (c'est-à-dire une fonction différente de celles précitées) au sein de l'élastomère, mais cela n'est pas préférable.
- [0036] Le copolymère à base de butadiène et de styrène peut également être un mélange de plusieurs copolymères à base de butadiène et de styrène.
- [0037] Le groupe alcoxysilane comprenant une fonction comprenant un atome d'azote peut être représenté par la formule $(*)_aSi(OR')_bR_cX$ dans laquelle :
- $*$ — représente la liaison à une chaîne élastomère ;
 - le radical R représente un radical alkyle substitué ou non substitué, étant en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un radical alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
 - dans les radicaux alcoyle de formule $-OR'$, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysés en hydroxyle, R' représente un radical alkyle, substitué ou non substitué, étant en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un radical alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
 - X représente un groupement comprenant la fonction azotée ;
 - a vaut 1 ou 2, b vaut 1 ou 2, et c vaut 0 ou 1 sous réserve que $a+b+c=3$.
- [0038] L'homme du métier comprendra que la valeur de a est fonction du positionnement du groupe alcoxysilane au sein de la structure de l'élastomère. Lorsque a vaut 1, le groupe est situé en extrémité de chaîne. Lorsque a vaut 2, il est situé en milieu de chaîne.
- [0039] On peut citer, à titre de fonction comprenant un atome d'azote, les fonctions amines. Conviennent particulièrement les amines primaires, protégées ou non par un groupement protecteur, secondaires, protégées ou non par un groupement protecteur, ou tertiaires.
- [0040] Ainsi, à titre de fonction amine secondaire ou tertiaire, on peut citer les amines substituées par des radicaux alkyle en C_1-C_{10} , de préférence alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les amines cycliques formant un hé-

térocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Par exemple, conviennent les groupements méthylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-, dihexylamino-, hexaméthylèneamino-, de préférence les groupements diéthylamino- et diméthylamino-. Conviennent également lorsque l'amine est cyclique les groupements morpholine, piperazine, 2,6-diméthylmorpholine, 2,6-diméthylpiperazine, 1-éthylpiperazine, 2-méthylpiperazine, 1-benzylpiperazine, piperidine, 3,3-diméthylpiperidine, 2,6-diméthylpiperidine, 1-méthyl-4-(méthylamino)piperidine, 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine, pyrrolidine, 2,5-diméthylpyrrolidine, azétidine, hexaméthylèneimine, heptaméthylèneimine, 5-benzyloxyindole, 3-azaspiro[5,5]undécane, 3-aza-bicyclo[3.2.2]nonane, carbazole, bistriméthylsilylamine, la pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine, de préférence les groupements pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine.

[0041] De préférence, la fonction amine est une fonction amine tertiaire, de préférence diéthylamine ou diméthylamine.

[0042] Avantageusement, au moins deux, de préférence au moins trois, de préférence au moins quatre, de préférence encore l'ensemble des caractéristiques suivantes sont respectées :

- la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
- la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un groupement espaceur défini comme un radical hydrocarboné aliphatique en C₁-C₁₀, plus préférentiellement un radical hydrocarboné aliphatique en C₃ - C₈, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C₃,
- le groupe alcoxysilane est un méthoxysilane ou un éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C.

[0043] De manière particulièrement préférée, au moins deux, de préférence au moins trois, de préférence au moins quatre, de préférence encore l'ensemble des caractéristiques suivantes sont respectées :

- la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particu-

lièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,

- la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné aliphatique linéaire en C_3 ,

- le groupe alcoxysilane est le méthoxysilane ou l'éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,

- le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,

- le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,

- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine compris entre $-95^{\circ}C$ et $-86^{\circ}C$.

[0044] Le taux de copolymère à base de butadiène et de styrène, dans la composition selon l'invention, peut avantageusement être compris dans un domaine allant de 65 à 95 pce, de préférence entre 66 et 90 pce.

[0045] De tels copolymères à base de butadiène et de styrène peuvent être obtenus par un procédé tel que décrit ci-après.

[0046] La première étape d'un procédé de préparation du copolymère à base de butadiène et de styrène est la polymérisation anionique d'au moins un monomère diène conjugué ou la polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué et un monomère vinylo-aromatique, en présence d'un initiateur de polymérisation. Les monomères sont tels que décrits plus haut.

[0047] En tant qu'initiateur de polymérisation, on peut utiliser tout initiateur anionique monofonctionnel connu. Toutefois un initiateur contenant un métal alcalin tel que le lithium est utilisé à titre préférentiel.

[0048] Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une liaison carbone-lithium. Des composés représentatifs sont les organolithiens aliphatiques tels que l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc ...

[0049] Selon la mise en œuvre de l'invention selon laquelle l'autre fonction est directement liée à la chaîne l'élastomère, celle-ci peut être apportée par l'initiateur de polymérisation. De tels initiateurs sont par exemple des initiateurs de polymérisation à fonction amine qui conduisent à des chaînes vivantes ayant un groupement amine à l'extrémité non réactive de la chaîne.

[0050] A titre d'initiateurs de polymérisation à fonction amine, on peut citer de manière préférée les amidures de lithium, produits de la réaction d'un composé organolithien, de préférence alkyllithien, et d'une amine secondaire acyclique ou cyclique, de préférence cyclique.

[0051] A titre d'amine secondaire utilisable pour préparer les initiateurs, on peut citer la di-

méthylamine, 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-méthylpiperazine, 1-benzylpiperazine, piperidine, 3,3-diméthylpiperidine, 2,6-diméthylpiperidine, 1-méthyl-4-(méthylamino)piperidine, 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine, pyrrolidine, 2,5-diméthylpyrrolidine, azetidine, 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.

- [0052] Le composé alkylolithien est de préférence l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc.
- [0053] La polymérisation est de préférence effectuée en présence d'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.
- [0054] La microstructure de l'élastomère peut être déterminée par la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et les quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Préférentiellement, lorsque l'élastomère diénique est à base d'un diène et d'un vinylaromatique, un agent polaire est utilisé lors de l'étape de polymérisation dans des quantités telles qu'il favorise la répartition statistique du vinylaromatique le long des chaînes polymères.
- [0055] De manière avantageuse, l'élastomère diénique vivant issu de la polymérisation est ensuite fonctionnalisé au moyen d'un agent de fonctionnalisation susceptible d'introduire un groupe alcoxysilane au sein de la structure polymère pour préparer le copolymère à base de butadiène et de styrène comprenant au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium, et une fonction comprenant un atome d'azote.
- [0056] La réaction de modification de l'élastomère diénique vivant, obtenu à l'issue de la première étape, peut se dérouler à une température comprise entre -20°C et 100°C , par addition sur les chaînes polymères vivantes ou inversement d'un agent de fonctionnalisation non polymérisable susceptible de former un groupe alcoxysilane, l'atome de silicium s'intégrant au sein de la chaîne élastomère, porteur ou non d'une fonction comprenant un atome d'azote. Il s'agit particulièrement d'un agent de fonctionnalisation porteur de fonctions réactives vis-à-vis de l'élastomère vivant, chacune de ces fonctions étant directement liée à l'atome de silicium.
- [0057] L'agent de fonctionnalisation répond à la formule $(\text{OR}')_d \text{Si}(\text{R})_c \text{X}$, dans laquelle :

- dans les radicaux alcoyle de formule $-OR'$, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysable, R' représente un radical alkyle, substitué ou non substitué, en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- R représente un radical alkyle, substitué ou non substitué, en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- X représente un groupement incluant une fonction comprenant un atome d'azote ;
- d vaut 2 ou 3, c vaut 0 ou 1, sous réserve que $d+c = 3$.

[0058] La fonction comprenant un atome d'azote est telle que définie plus haut.

[0059] La fonction comprenant un atome d'azote peut être 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 C_1-C_{10} , de préférence alkyle en C_1-C_4 , 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.

[0060] On peut citer par exemple à titre d'agent de fonctionnalisation les (N,N-dialkylaminoalkyl)trialcoxysilanes, les (N-alkylaminoalkyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine secondaire est protégée par un groupement trialkyl silyl et les (aminoalkyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyl silyl, le groupement hydrocarboné divalent permettant de lier la fonction amine au groupe trialcoxysilane est le groupe espaceur tel que décrit plus haut, préférentiellement aliphatique en C_1-C_{10} , plus particulièrement linéaire en C_2 ou C_3 .

[0061] L'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le

- 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le
- 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, le
- 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triméthoxysilane, le
- 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triéthoxysilane, le
- 3-(N,N-dipropylaminopropyl)triméthoxysilane, le
- 3-(N,N-dipropylaminopropyl)triéthoxysilane, le
- 3-(N,N-dibutylaminopropyl)triméthoxysilane, le
- 3-(N,N-dibutylaminopropyl)triéthoxysilane, le
- 3-(N,N-dipentylaminopropyl)triméthoxysilane, le
- 3-(N,N-dipentylaminopropyl)triéthoxysilane, le
- 3-(N,N-dihexylaminopropyl)triméthoxysilane, le
- 3-(N,N-dihexylaminopropyl)triéthoxysilane, le

3-(hexaméthylèneaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(hexaméthylèneaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(morpholinopropyl)triméthoxysilane, le 3-(morpholinopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(piperidinopropyl)triméthoxysilane, le 3-(piperidinopropyl)triéthoxysilane. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est le
 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0062] L'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le
 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est le
 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0063] L'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le
 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane et le
 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0064] L'agent de fonctionnalisation est avantageusement choisi parmi les
 (N,N-dialkylaminoalkyl)trialcoxysilanes; plus particulière alors l'agent de fonctionnalisation est le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0065] Il convient de préciser qu'il est connu de l'homme du métier que lorsqu'on modifie un élastomère par réaction d'un agent de fonctionnalisation sur l'élastomère vivant issu d'une étape de polymérisation anionique, on obtient un mélange d'espèces modifiées de cet élastomère dont la composition dépend notamment de la proportion de sites réactifs de l'agent de fonctionnalisation par rapport au nombre de chaînes élastomères vivantes. Ce mélange peut comprendre des espèces fonctionnalisées en extrémité de chaîne, couplées, étoilées et/ou non fonctionnalisées.

[0066] Le rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation au métal de l'initiateur de polymérisation dépend essentiellement du type de copolymère à base de butadiène et de styrène voulu. Ainsi, avec un rapport allant de 0,40 à 0,75, voire de 0,45 à 0,65, ou encore de 0,45 à 0,55, on privilégie la formation d'espèces couplées au sein de l'élastomère modifié, le groupe alcoxysilane se situant alors en milieu de chaîne. De la même manière, avec un rapport allant de 0,15 à 0,40, voire de 0,20 à 0,35, ou encore de 0,30 à 0,35, on forme majoritairement des espèces étoilées (3 branches) au sein de l'élastomère modifié. Avec un rapport supérieur ou égal à 0,75, voire supérieur à 1, on forme majoritairement des espèces fonctionnalisées en bout de chaîne.

- [0067] Avantageusement, le rapport molaire entre l'agent de fonctionnalisation et l'initiateur de polymérisation varie de 0,35 à 0,65, préférentiellement de 0,40 à 0,60 et encore plus préférentiellement de 0,45 à 0,55.
- [0068] Ainsi, le copolymère à base de butadiène et de styrène peut comprendre à titre d'espèce majoritaire l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches de l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium. Plus particulièrement encore, l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane représente 70% en poids du copolymère à base de butadiène et de styrène.
- [0069] Avantageusement, le groupe alcoxysilane comporte avantageusement un radical alcoxy, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en hydroxyle.
- [0070] Alternativement, le groupe alcoxysilane porte avantageusement une fonction comprenant un atome d'azote telle que définie plus haut. Cette fonction est de préférence une fonction amine tertiaire telle que définie plus haut, notamment diéthylamino- ou diméthylamino-, liée à l'atome de silicium de préférence par l'intermédiaire d'un espaceur tel que défini plus haut, notamment un radical hydrocarboné divalent linéaire en C₂ ou C₃.
- [0071] Lorsque l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection de cette fonction. Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification et est bien connue de l'homme du métier.
- [0072] Le procédé de synthèse peut également comprendre une étape d'hydrolyse des fonctions alcoxyles 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 hydroxyles.
- [0073] Le procédé de synthèse du copolymère à base de butadiène et de styrène peut se poursuivre de manière connue en soi par les étapes de récupération du copolymère à base de butadiène et de styrène.
- [0074] Ces étapes peuvent notamment comprendre une étape de stripping en vue de récupérer l'élastomère issu des étapes antérieures. Cette étape de stripping peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions hydrolysables du copolymère à base de butadiène et de styrène. Avantageusement, au moins 50 à 70% molaire de ces fonctions peuvent ainsi être hydrolysées.
- [0075] Selon l'invention, la matrice élastomérique de la composition selon l'invention comprend de 5 à 75 pce de polybutadiène modifié avec un groupe fonctionnel capable d'interagir avec de la silice, également dénommé « polybutadiène modifié » dans la présente.
- [0076] Par « polybutadiène » (en abrégé « BR »), on comprendra qu'il peut s'agir d'un ou

plusieurs polybutadiènes. Le polybutadiène est un caoutchouc bien connu qui est fabriqué en polymérisant le monomère de 1,3-butadiène (typiquement une homopolymérisation) dans un procédé de polymérisation en solution en utilisant des catalyseurs appropriés connus de l'homme du métier. En raison des deux doubles liaisons présentes dans le monomère de butadiène, le polybutadiène résultant peut comprendre trois formes différentes : un polybutadiène cis-1,4, trans-1,4 et vinyl-1,2. Les élastomères cis-1,4 et trans-1,4 sont formés par les monomères se connectant bout à bout, tandis que l'élastomère vinyl-1,2 est formé par les monomères se connectant entre les extrémités du monomère. Le choix du catalyseur et la température du procédé sont connus comme les variables généralement utilisées pour contrôler la teneur en liaisons cis-1,4 du polybutadiène.

- [0077] Avantageusement, le polybutadiène présente un taux (% molaire) d'enchaînements cis- 1,4 supérieur à 55%, de préférence supérieur à 90%, plus préférentiellement supérieur à 95%.
- [0078] De manière particulièrement avantageuse, le polybutadiène modifié est susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0079] (a) homopolymériser du butadiène à l'aide d'un système catalytique pour former un élastomère pseudo-vivant, ledit système catalytique étant à base d'au moins :
- [0080] - un monomère diène conjugué,
- [0081] - un sel d'un ou plusieurs métaux de terre rare d'un acide phosphorique organique,
- [0082] - un agent d'alkylation comprenant de l'aluminium, et
- [0083] - un donneur d'halogène comprenant un halogénure d'alkylaluminium,
- [0084] - ledit sel est en suspension ou en solution dans au moins un solvant hydrocarboné inerte et saturé de type aliphatique ou alicyclique ;
- [0085] (b) ajouter à l'élastomère pseudo-vivant formé à l'étape (a) un composé poly-fonctionnel, comprenant au moins trois groupements fonctionnels, ledit groupement fonctionnel étant susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant ;
- [0086] (c) ajouter au mélange formé à l'étape (b) un agent de fonctionnalisation répondant à la formule A-Ri-B avec A désignant un groupement susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant, Ri désignant un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre A et B, et B désignant une fonction susceptible de réagir avec une charge renforçante ;
- [0087] (d) récupérer le polybutadiène modifié ;
- [0088] procédé dans lequel, la quantité molaire totale d'aluminium dans le milieu de polymérisation est telle que le rapport molaire « aluminium »/ « sel de terre rare » présente une valeur comprise entre 1 et 5 et dans lequel la polymérisation est conduite à une température comprise entre 40°C et 90°C.

- [0089] L'expression « pseudo-vivant » en rapport avec polybutadiène modifié, signifie que le polybutadiène modifié possède tout ou partie de ces extrémités de chaîne réactives, notamment vis-à-vis d'agents de fonctionnalisation.
- [0090] On entend par « terre rare » un métal choisi parmi l'yttrium, le scandium et les lanthanides, métaux ayant un numéro atomique allant de 57 à 71 inclus dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev. De préférence le métal de terre rare est choisi parmi les lanthanides, le néodyme étant plus particulièrement préféré.
- [0091] Les étapes (a), (b), (c) et (d) du procédé d'obtention du polybutadiène modifié sont décrites ci-après.
- [0092] ETAPE (a)
- [0093] Système catalytique
- [0094] Le système catalytique est avantageusement un système catalytique de type « préformé » à base d'au moins :
- un monomère diène conjugué,
 - un sel d'un ou de plusieurs métaux de terre rare d'un acide phosphorique organique, ledit sel étant en suspension ou en solution dans au moins un solvant hydrocarboné inerte, saturé et de type aliphatique ou alicyclique,
 - un agent d'alkylation comprenant de l'aluminium, le rapport molaire « agent d'alkylation »/ « sel de terre rare présentant une valeur comprise entre 1 et 5, et
 - un donneur d'halogène comprenant un halogénure d'alkylaluminium.
- [0095] Le système catalytique peut être préparé en discontinu ou en continu. Le système catalytique peut être introduit directement dans le réacteur ou être mélangé préalablement à l'un au moins des autres composants qui alimentent le réacteur de polymérisation.
- [0096] Le solvant hydrocarboné inerte dans lequel ledit sel de terre rare est en suspension ou en solution est avantageusement un solvant aliphatique ou alicyclique de bas poids moléculaire, tel que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le n-heptane, le pentane, ou un mélange de ces solvants.
- [0097] Une caractéristique importante du procédé d'obtention du polybutadiène modifié est le rapport molaire « aluminium »/ « sel de terre rare ». Dans le milieu de polymérisation, la quantité molaire totale d'aluminium est telle que le rapport molaire « aluminium/ sel de terre rare », en particulier le rapport molaire « aluminium/ sel de néodyme », présente une valeur comprise entre 1 et 5, avantageusement comprise entre 1 et 4, plus avantageusement allant de 2,5 à 3,8. L'aluminium est apporté par le système catalytique et également, le cas échéant, par un ajout complémentaire dans le milieu de polymérisation d'alkyl aluminium tel que décrit par la suite. De manière surprenante, il a été constaté que ce rapport molaire « aluminium »/ « sel de terre rare » influençait le pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées.
- [0098] Avantageusement, le système catalytique est tel que ledit sel de terre rare présente

une teneur massique en métal de terre rare allant de 12,0% à 13,5%, déterminée à la fois par la technique de titrage complexométrique en retour par l'acide diéthylène diamine tétracétique (EDTA en abrégé) et par la technique de spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit (ICP/AES en abrégé). De préférence, ledit sel de terre rare présente une teneur massique en métal de terre rare allant de 12,5% à 13,2%.

- [0099] Le sel d'acide phosphorique organique de terre rare est avantageusement un tris(organophosphate) de terre rare, l'organophosphate pouvant être choisi parmi les diesters d'acide phosphorique de formule générale $(R'O)(R''O)PO(OH)$, dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, représentent un radical alkyle, aryle ou alkylaryle. A titre d'exemple on peut citer le tris [dibutyl phosphate] de néodyme, le tris [dipentyl phosphate] de néodyme, le tris [dioctyl phosphate] de néodyme, le tris [bis (2-éthylhexyl) phosphate] de néodyme, le tris [bis (1-méthylheptyl) phosphate] de néodyme, le tris [bis (p-nonylphenyl) phosphate] de néodyme, le tris [butyl (2-éthylhexyl) phosphate] de néodyme, le tris [(1-méthylheptyl) (2-éthylhexyl) phosphate] de néodyme, le tris [(2-éthylhexyl) (p-nonylphényl) phosphate] de néodyme, le tris [bis (2-éthylhexyl) phosphate] de néodyme, le tris[bis(oléyllyl) phosphate] de néodyme ou le tris[bis(linéolyl) phosphate] de néodyme.
- [0100] En particulier on utilise à titre de sel de terre rare un tris [bis (2-éthylhexyl) phosphate] dudit ou desdits métaux de terre rare. A titre encore plus préférentiel, ledit sel de terre rare est le tris [bis (2-éthylhexyl) phosphate] de néodyme.
- [0101] A titre de monomère diène conjugué utilisable pour préformer le système catalytique, on peut citer le 1,3-butadiène, à titre préférentiel.
- [0102] On peut également citer le 2-méthyl-1,3-butadiène (ou isoprène), les 2,3-di (alcoyle en C_1 à C_5) 1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène, ou tout autre diène conjugué ayant entre 4 et 8 atomes de carbone.
- [0103] A titre d'agent d'alkylation utilisable dans le système catalytique, on peut citer des alkylaluminiums choisis parmi des trialkylaluminiums de formule $Al(R)_3$ ou des hydrures de dialkylaluminium de formule $HAl(R)_2$. Le groupement alkyle, R, comporte avantageusement de 1 à 20 atomes de carbone, plus avantageusement de 1 à 12 atomes de carbone. A titre de tri(alkylaluminium), on peut citer le triéthylaluminium, le triisopropylaluminium, le triisobutylaluminium, le tributylaluminium ou le trioctylaluminium. A titre d'hydrures de di(alkylaluminium), on peut citer l'hydrures de diisobutylaluminium.
- [0104] A titre de donneur d'halogène utilisable dans le système catalytique selon l'invention, on peut citer utiliser un halogénure d'alkyle, un halogénure d'alkylaluminium ou un sesquihalogénure d'alkylaluminium. On utilise préférentiellement un halogénure

d'alkylaluminium, le groupement alkyl comportant de 1 à 8 atomes de carbone. Parmi ceux-ci, on préfère le chlorure de diéthylaluminium.

- [0105] Avantageusement, le ou les métaux de terre rare sont présents dans le système catalytique selon une concentration égale ou supérieure à 0,005 mol/l et, de préférence, allant de 0,010 à 0,1 mol/l et plus particulièrement allant de 0,02 mol/l à 0,08 mol/l.
- [0106] Le rapport molaire « agent d'alkylation »/ « sel de terre(s) rare(s) » dans ledit système catalytique peut avantageusement présenter une valeur allant de 1 à 2.
- [0107] Le rapport molaire « donneur d'halogène »/ « sel de terre rare » peut avantageusement présenter une valeur allant de 2 à 3,6 et encore plus préférentiellement de 2,4 à 3,2, encore plus préférentiellement allant de 2,5 à 3.
- [0108] Le rapport molaire « monomère de préformation »/ « sel de terre(s) rare(s) » peut avantageusement présenter une valeur allant de 15 à 70, voire de 25 à 50.
- [0109] Un procédé de préparation d'un tel système catalytique est par exemple décrit dans la demande de brevet WO02/38636.
- [0110] Ajout décalé d'alkylaluminium
- [0111] On peut introduire dans le réacteur de polymérisation, par un flux indépendant de l'introduction du système catalytique utilisé pour la réaction de polymérisation, une quantité supplémentaire prédéterminée d'au moins un composé alkylaluminium de formules $\text{Al}(\text{R})_3$ ou $\text{HAl}(\text{R})_2$ ou $(\text{R}''')_n\text{Al}(\text{R}'')_{3-n}$, dans lesquelles R et R'' représentent un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, saturé ou non, préférentiellement de 1 à 12 atomes de carbone, R''' représente un groupe allylique, n un entier inclusivement de 1 à 3.
- [0112] A titre de composé alkylaluminium, on peut citer des alkylaluminiums tels que :
- des trialkylaluminiums tels que par exemple le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tri-n-propylaluminium, le triisopropylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le tri-t-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le tri-n-pentylaluminium, le tri-n-hexylaluminium, le tricyclohexylaluminium, de préférence le triisobutylaluminium, ou
 - des hydrures de dialkylaluminium tels que par exemple l'hydru de diéthylaluminium, l'hydru de diisopropylaluminium, l'hydru de di-n-propylaluminium, l'hydru de diisobutylaluminium, l'hydru de di-n-octylaluminium, l'hydru de di-n-butylaluminium, de préférence l'hydru de diisobutylaluminium.
- [0113] Avantageusement, le rapport molaire « composé alkylaluminium ajouté en décalé »/ « alkylaluminium dans le système catalytique » varie de 1/20 à 50/1, préférentiellement varie de 1/15 à 30/1 et encore plus préférentiellement de 1/10 à 20/1.
- [0114] La quantité d'alkyle aluminium ajoutée est telle que dans le milieu de polymérisation, le rapport molaire de la quantité molaire totale d'aluminium, par rapport à la quantité molaire de sel de terre rare, notamment de sel de néodyme, soit toujours

compris dans la gamme définie précédemment.

[0115] Solvant de polymérisation

[0116] La polymérisation peut s'effectuer en masse. Dans ce cas il n'y a pas d'adjonction de solvant de polymérisation.

[0117] La polymérisation peut alternativement s'effectuer en solution ou en semi-masse. Le milieu comprend alors un solvant de polymérisation hydrocarboné inerte, de préférence aliphatique ou alicyclique de faible masse moléculaire, notamment pour des raisons environnementales. On peut citer à titre d'exemple le n-pentane, l'isopentane, les isoamylènes (2-méthyl-2-butène, 2-méthyl-1-butène et 3-méthyl-1-butène), le 2,2-diméthylbutane, le 2,2-diméthyl-propane (neopentane), le n-heptane, le n-octane, l'iso-octane, le cyclopentane, le cyclohexane, le n-hexane, le méthylcyclopentane et le méthylcyclohexane, ainsi que les mélanges de ces composés, le n-pentane étant particulièrement préféré. On peut également citer à titre de solvant, les hydrocarbures aromatiques comme par exemple le benzène ou le toluène.

[0118] On entend par « polymérisation en masse », une polymérisation conduite dans un milieu réactionnel ne comprenant pas de solvant organique.

[0119] On entend par « polymérisation en solution », une polymérisation conduite dans un milieu réactionnel comprenant de 70% à 99% en poids d'un solvant organique, par rapport au poids total des monomères et dudit solvant organique.

[0120] On entend par « polymérisation en semi-masse », une polymérisation conduite dans un milieu réactionnel comprenant entre 0% et 70% en poids d'un solvant organique, par rapport au poids total des monomères et dudit solvant organique.

[0121] Le solvant peut être introduit directement dans le réacteur. Il peut également être mélangé préalablement à au moins un autre des composants introduits dans le réacteur de polymérisation, notamment au monomère à polymériser.

[0122] Température de polymérisation

[0123] Une autre caractéristique importante du procédé obtention du polybutadiène modifié est la température de polymérisation qui est supérieure à 40°C, rendant le procédé adapté à une mise en œuvre à l'échelle industrielle. La température de polymérisation est comprise entre 40°C et 90°C, de préférence entre 40°C et 80°C, de préférence entre 45°C et 75°C, et de préférence de 50°C à 70°C.

[0124] ETAPE (b)

[0125] Le composé polyfonctionnel ajouté à l'élastomère pseudo-vivant formé à l'étape (a) comprend au moins trois groupements fonctionnels et va ainsi permettre de lier entre elles plusieurs chaînes de polybutadiène. Avantageusement, ce composé polyfonctionnel comprend au moins quatre groupements fonctionnels.

[0126] Ce composé polyfonctionnel pourra être une petite molécule portant au moins trois, avantageusement au moins quatre, groupements fonctionnels ou un polymère portant

- ces au moins trois, avantageusement au moins quatre, groupements fonctionnels.
- [0127] Dans le composé polyfonctionnel, les groupements fonctionnels sont avantageusement identiques. En outre, les groupements fonctionnels sont avantageusement identiques au groupement fonctionnel A de l'agent de fonctionnalisation décrit par la suite.
- [0128] Le composé polyfonctionnel répond avantageusement à la formule $(E)_n-R_j$, avec n désignant un nombre entier supérieur ou égal à 3, E désignant ledit groupement fonctionnel, R_j désignant un atome ou un groupe d'atomes portant les n groupements E .
- [0129] Dans un premier mode de réalisation, R_j est un radical hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Avantageusement R_j comprend un ou plusieurs radicaux aromatiques. Outre les n substituants E , ledit radical R_j peut éventuellement être substitué, pour autant que les autres substituants soient inertes vis-à-vis des extrémités réactives de l'élastomère pseudo-vivant.
- [0130] Dans un deuxième mode de réalisation, R_j est une chaîne hydrocarbonée polymère.
- [0131] Avantageusement, dans l'un ou l'autre de ces modes de réalisation, R_j ne comprend pas d'enchaînement Si-O-Si.
- [0132] Le groupement fonctionnel E est avantageusement choisi parmi les époxydes, les glycidyloxy, les glycidylamino, les isocyanates, les imines, les aziridines, les imidazoles. Plus avantageusement, le groupement fonctionnel E est choisi parmi les glycidylamino, les isocyanates, les imines et les imidazoles.
- [0133] Le composé polyfonctionnel est avantageusement choisi parmi le triglycidylaminophenol, le tétraglycidylaminodiphénylméthane (TGMDA), le N,N-Diglycidyl-4-glycidyloxyaniline, le Tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether, le 1,3-bis(N,N'-diglycidylaminométhyl)cyclohexane, le tétraglycidylxylenediamine, le polyméthylène polyphényl polyisocyanate, le tétra(isocyanato)silane (N° CAS : 3410-77-3), le phényl tris(méthyléthylketoximio)silane (N° CAS : 34036-80-1), le poly[[1,3-bis[3-(4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)propyl]-1,3 : 1,3-disiloxanedylidene]-1,3-bis(oxy)] (N° CAS : 1325615-33-5). De préférence, le composé polyfonctionnel est avantageusement choisi parmi le triglycidylaminophenol, le tétraglycidylaminodiphénylméthane (TGMDA).
- [0134] Le rapport molaire « composé polyfonctionnel »/ « aluminium » est avantageusement inférieur à 0,3, plus avantageusement compris entre 0,01 et 0,3.
- [0135] Là encore, la quantité d'aluminium correspond à la quantité totale d'aluminium présent dans le milieu réactionnel en tenant compte de l'aluminium compris dans le système catalytique et, le cas échéant, de l'aluminium compris dans le composé alkyla-

luminium supplémentaire ajouté en décalé par rapport au système catalytique.

[0136] L'étape (b) de réaction d'au moins un composé polyfonctionnel avec la solution d'élastomère pseudo-vivant est avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 40°C et 90°C, plus avantageusement comprise entre 40°C et 80°C, encore plus avantageusement comprise entre 45°C et 75°C, et variant avantageusement de 50°C à 70°C.

[0137] ETAPE (c)

[0138] L'agent de fonctionnalisation susceptible de réagir avec l'élastomère pseudo-vivant de l'étape (b), introduit à l'étape (c), répond à la formule A-Ri-B avec A désignant un groupement susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant, Ri désignant un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre A et B et B désignant une fonction susceptible de réagir avec une charge renforçante.

[0139] A est avantageusement choisi parmi les époxydes, les glycidyloxy, les glycidylamino, les isocyanates, les imines, les aziridines, les imidazoles. Plus avantageusement, A est choisi parmi les glycidylamino, les isocyanates, les imines et les imidazoles.

[0140] B est de préférence un di-alkoxysilane, avantageusement un diéthoxy-silane.

[0141] Le groupement Ri est de préférence un radical divalent hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Ledit radical Ri peut éventuellement être substitué, pour autant que les substituants soient inertes vis-à-vis des extrémités réactives de l'élastomère pseudo-vivant. Selon des variantes préférées, le groupement Ri désigne un radical hydrocarboné divalent aliphatique en C₁-C₁₈, avantageusement en C₁-C₁₀, plus avantageusement en C₁-C₆, plus avantageusement en C₁-C₃ ou en C₂-C₈, saturé ou non, cyclique ou non, pouvant contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques. En particulier, Ri est un radical divalent aliphatique en C₁-C₃. En particulier, Ri est un radical divalent aliphatique en C₂-C₈.

[0142] Par « groupement susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant », on entend préférentiellement un groupement choisi parmi notamment les époxydes, les glycidyloxy, les glycidylamino, les isocyanates, les imines, les aziridines, les imidazoles. Plus avantageusement, le groupement susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant est choisi parmi les glycidylamino, les isocyanates, les imines et les imidazoles.

[0143] Par « fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante », on entend préférentiellement un groupe fonctionnel comprenant une ou plusieurs fonctions choisies parmi une amine primaire protégée ou non, secondaire protégée ou non ou tertiaire, une imine, une imide, une amide, un nitrile, un azo, un carbamate, un méthacrylate, un méthacrylamide, un hydroxyle, un carbonyle, un carboxyle, un époxy, un glycidyloxy,

un thiol, un sulfure, un disulfure, un thiocarbonyle, un thioester, un sulfonyle, un silane, un silanol, un alcoxysilane, un alcoxydi-alkylsilane, un di-alcoxysilane, un di-alcoxyalkylsilane, un tri-alcoxysilane, un stannyle, un halogénure d'étain, un alkyle d'halogénure d'étain, un aryle d'halogénure d'étain, un polyéther, un hétérocycle azoté, un hétérocycle oxygéné, un hétérocycle soufré et un groupement aromatique substitué par les groupes précédemment cités.

- [0144] On peut par exemple privilégier la fonction di-alcoxysilane, en particulier diéthoxysilane, en particulier un di-alcoxyalkylsilane tel qu'un diéthoxyalkylsilane, à titre de fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante.
- [0145] Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent notamment la nature du groupement A, du groupement Ri et de la fonction B, sont combinables entre eux. Ainsi, en fonction des difficultés de synthèse et des disponibilités commerciales, mais surtout en fonction du type de charge renforçante envisagée en association avec le polybutadiène modifié, l'homme du métier saura quelles combinaisons, notamment les deux combinaisons des groupements A et B cités plus haut, sont particulièrement avantageuses.
- [0146] A titre d'illustrations de ces variantes, on peut citer les agents de fonctionnalisation tel que le (3-glycidyloxypropyl) méthyl-diéthoxysilane, le N-(3-diéthoxy(méthyl)silylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le 2-(3,4-époxycyclohexyl)éthyl méthyl-diéthoxysilane, le tris(3-diéthoxy(méthyl)silylpropyl) isocyanurate, le 3-isocyanatopropylméthyl-diéthoxysilane. Parmi ces agents de fonctionnalisation, le (3-glycidyloxypropyl) méthyl-diéthoxysilane et le 3-isocyanatopropylméthyl-diéthoxysilane sont particulièrement avantageux.
- [0147] Le rapport molaire « agent de fonctionnalisation »/ « aluminium » est avantageusement d'au moins 1. De préférence, le rapport molaire « agent de fonctionnalisation »/ « aluminium » est d'au moins 1/1 et d'au plus 10/1, préférentiellement d'au plus 5/1, voire d'au plus 2/1.
- [0148] Ainsi, par rapport à l'aluminium, le composé polyfonctionnel est en défaut alors que l'agent de fonctionnalisation est en quantité équimolaire ou en excès.
- [0149] Là encore, la quantité d'aluminium correspond à la quantité totale d'aluminium présent dans le milieu réactionnel en tenant compte de l'aluminium compris dans le système catalytique et, le cas échéant, de l'aluminium compris dans le composé alkylaluminium supplémentaire ajouté en décalé par rapport au système catalytique.
- [0150] Une autre caractéristique importante du procédé d'obtention du polybutadiène modifié est l'ordre d'ajout du composé polyfonctionnel et de l'agent de fonctionnalisation : le composé polyfonctionnel est ajouté avant introduction de l'agent de fonctionnalisation.
- [0151] L'étape (c) de fonctionnalisation, est avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 40°C et 90°C, plus avantageusement comprise entre 40°C et

80°C, encore plus avantageusement comprise entre 45°C et 75°C, et variant avantageusement de 50°C à 70°C.

[0152] ETAPE (d)

[0153] A ce stade et selon une variante de l'invention, le procédé de synthèse d'un polybutadiène modifié peut être poursuivi de manière connue en soi. Ainsi, selon une mise en œuvre, il est possible d'injecter un stoppeur et un anti-oxydant à cette étape.

[0154] Le procédé se poursuit ensuite de manière connue en soi par la séparation et récupération du polybutadiène modifié préparé. Le butadiène n'ayant pas réagi et/ou le solvant peuvent être éliminés, selon des méthodes connues de l'homme de l'art.

[0155] Le polybutadiène modifié récupéré à l'issue de ces différentes étapes peut ensuite être conditionné de manière connue en soi, sous forme de balles par exemple.

[0156] Le polybutadiène modifié de la composition selon l'invention, susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus, comprend donc des chaînes libres de polybutadiène ayant réagi seulement avec l'agent de fonctionnalisation et des chaînes de polybutadiène liées entre elles via le composé polyfonctionnel.

[0157] Le polybutadiène modifié présente avantageusement une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale ou supérieure à 40, en particulier allant de 40 à 80.

[0158] Le polybutadiène modifié présente en outre avantageusement un fluage réduit, qui peut se caractériser notamment par une valeur de fluage à froid (« cold-flow » en anglais) CF(1+6) à 100°C du polybutadiène modifié inférieure à 1 g, plus avantageusement inférieure à 0,5 g, encore plus avantageusement inférieure à 0,2 g.

[0159] De préférence, le polybutadiène modifié présente à la fois :

- un taux molaire d'enchaînement d'unités 1,4- cis d'au moins 55%, de préférence d'au moins 90%, par rapport au polybutadiène,
- un indice de polydispersité inférieur à 2,3,
- un pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées supérieur à 25%,
- une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale ou supérieure à 40, et
- une valeur de fluage à froid CF(1+6) à 100°C inférieure à 1 g, de préférence inférieure à 0,5 g.

[0160] Dans la présente, les « chaînes fonctionnalisées » désignent les chaînes du polybutadiène ayant réagi avec l'agent de fonctionnalisation, de formule A-R_i-B, tel que défini par la suite.

[0161] Le pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées est le rapport entre le poids des chaînes du polybutadiène modifié par rapport au poids total de chaînes de polybutadiène. Il est déterminé en multipliant le nombre de fonctions, CH₂-Si/PB, en mole par unité de masse du polymère, par la masse molaire en nombre dudit polymère. Le nombre de fonctions, en mole par unité de masse du polymère, est déterminé par RMN ¹H suivant le protocole décrit en introduction des exemples.

- [0162] Avantageusement, le polybutadiène modifié présente un taux moyen de chaînes fonctionnalisées compris entre 25% et 80%. Dans un mode de réalisation, le polybutadiène modifié a un pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées compris entre 25% et 60%. Dans un autre mode de réalisation, le polybutadiène modifié a un pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées compris entre 40% et 80%, avantageusement entre 40% et 70%.
- [0163] Par ailleurs, le polybutadiène modifié présente avantageusement une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à -100°C, de préférence inférieure à -105°C, de préférence comprise entre -110°C et -105°C.
- [0164] Avantageusement, le taux de polybutadiène modifié, dans la composition selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 5 à 35 pce, de préférence entre 10 et 34 pce.
- [0165] Ainsi, selon l'invention, la composition selon l'invention comprend avantageusement de 65 à 95 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène et de 5 à 35 pce de polybutadiène, de préférence de 66 à 90 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène et de 10 et 34 pce de polybutadiène.
- [0166] Avantageusement, la matrice élastomérique de la composition selon l'invention comprend moins de 15 pce d'élastomère isoprénique.
- [0167] Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.
- [0168] Le taux d'élastomère isoprénique, dans la composition selon l'invention, est préférentiellement inférieur à 14 pce, de préférence inférieur à 10 pce, de préférence inférieur à 5 pce, de préférence inférieur à 4 pce.
- [0169] Le taux total du copolymère à base de butadiène et de styrène et du polybutadiène modifié, dans la composition, est avantageusement compris dans un domaine allant de 85 pce à 100 pce, de préférence de 86 à 100 pce, de préférence de 90 pce à 100 pce, de préférence de 95 à 100 pce, de préférence de 96 à 100 pce.
- [0170] De manière particulièrement avantageuse, la composition selon l'invention est dépourvue d'élastomère isoprénique. Ainsi, avantageusement, le taux total de copolymère à base de butadiène et de styrène et de polybutadiène, dans la composition

selon l'invention, est de 100 pce.

[0171] II-2 Charge renforçante

[0172] La composition selon l'invention comprend en outre une charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques. Cette charge renforçante comprend de la silice.

[0173] Les silices utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être toute silice connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g.

[0174] La surface spécifique BET de la silice est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

[0175] De préférence, la silice présente une surface spécifique BET comprise entre 100 et 250 m²/g, de préférence comprise dans un domaine allant de 105 à 200 m²/g, de préférence de 125 à 180 m²/g.

[0176] De préférence également, la silice présente une surface spécifique CTAB comprise entre 105 et 220 m²/g, de préférence comprise dans un domaine allant de 110 à 200 m²/g, de préférence de 140 à 170 m²/g.

[0177] A titres de charges inorganiques renforçantes, de préférence de silices, utilisables dans le cadre de la présente invention, on citera par exemple les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Evonik, les silices « Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol 8715, 8745 et 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[0178] Pour coupler la silice renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la silice et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel

étant apte à interagir avec les groupes hydroxyyles d'une charge inorganique (telle que la silice) et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

- [0179] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.
- [0180] Avantageusement, la charge renforçante comprend majoritairement de la silice. Le taux de silice dans la composition selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 80 à 200 pce, de préférence de 100 à 180 pce, de préférence de 105 à 145 pce.
- [0181] La charge renforçante peut également comprendre du noir de carbone. Le taux de noir de carbone dans la composition selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 0 à 40 pce, de préférence de 1 à 20 pce, de préférence de 2 à 10 pce.
- [0182] Les noirs utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).
- [0183] La teneur en agent de couplage dans la composition de l'invention est avantageusement inférieure ou égale à 35 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible.
- [0184] Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de silice. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 20 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 3 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de silice utilisé dans la composition de l'invention.
- [0185] II-3 Système de réticulation

- [0186] Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.
- [0187] De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Avantageusement, le système de vulcanisation comprend du soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.
- [0188] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.
- [0189] On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.
- [0190] II-4 Système plastifiant
- [0191] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre de 25 à 150 pce d'au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, dite « haute Tg », (également dénommée « résine plastifiante » dans la présente dans un souci de simplification de rédaction »).
- [0192] *II-4.1 Résine plastifiante*
- [0193] La dénomination « résine » est réservée dans la présente demande, par définition connue de l'homme du métier, à un composé qui est solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile.
- [0194] Les résines plastifiantes sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont généralement par nature miscibles (i.e., com-

patibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "*Hydrocarbon Resins*" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5.). Elles peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, aromatiques hydrogénées, du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Leur Tg est de préférence supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 95°C).

[0195] De manière connue, ces résines plastifiantes peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, "*softening point*"). La température de ramollissement d'une résine plastifiante est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à sa valeur de Tg. Le point de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode « Ring and Ball »). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) comme indiqué ci-après.

[0196] Pour rappel, l'analyse SEC, par exemple, consiste à séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux ; les molécules sont séparées selon leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. L'échantillon à analyser est simplement préalablement solubilisé dans un solvant approprié, le tétrahydrofurane à une concentration de 1 g/litre. Puis la solution est filtrée sur un filtre de porosité 0,45 µm, avant injection dans l'appareillage. L'appareillage utilisé est par exemple une chaîne chromatographique "Waters alliance" selon les conditions suivantes :

- solvant d'élution est le tétrahydrofurane,
- température 35°C ;
- concentration 1 g/litre ;
- débit : 1 ml/min ;
- volume injecté : 100 µl ;
- étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ;
- jeu de 3 colonnes "Waters" en série ("Styragel HR4E", "Styragel HR1" et "Styragel HR 0.5") ;
- détection par réfractomètre différentiel (par exemple "WATERS 2410") pouvant être équipé d'un logiciel d'exploitation (par exemple "Waters Millenium").

[0197] Un étalonnage de Moore est conduit avec une série d'étalons commerciaux de polystyrène à faible Ip (inférieur à 1,2), de masses molaires connues, couvrant le domaine

de masses à analyser. On déduit des données enregistrées (courbe de distribution massique des masses molaires) la masse molaire moyenne en masse (M_w), la masse molaire moyenne en nombre (M_n), ainsi que l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$).

[0198] Toutes les valeurs de masses molaires indiquées dans la présente demande sont donc relatives à des courbes d'étalonnages réalisées avec des étalons de polystyrène.

[0199] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la résine plastifiante présente au moins une quelconque, de préférence 2 ou 3, plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- une T_g supérieure à 25°C (en particulier compris entre 30°C et 100°C), plus préférentiellement supérieure à 30°C (en particulier compris entre 30°C et 95°C) ;

- un point de ramollissement supérieur à 50°C (en particulier compris entre 50°C et 150°C) ;

- une masse molaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 300 et 2000 g/mol, préférentiellement entre 400 et 1500 g/mol ;

- un indice de polymolécularité (I_p) inférieur à 3, préférentiellement à 2 (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse molaire moyenne en poids).

[0200] Les résines plastifiantes de haute T_g préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues en ce qui concerne les :

- résines polylimonène : par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte L120" ($M_n=625$ g/mol ; $M_w=1010$ g/mol ; $I_p=1,6$; $T_g=72^\circ\text{C}$) ou par la société ARIZONA sous la dénomination "Sylvagum TR7125C" ($M_n=630$ g/mol ; $M_w=950$ g/mol ; $I_p=1,5$; $T_g=70^\circ\text{C}$) ;

- résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, notamment coupe C5/ styrène ou coupe C5/ coupe C9 : par Neville Chemical Company sous les dénominations "Super Nevtac 78", "Super Nevtac 85" ou "Super Nevtac 99", par Goodyear Chemicals sous dénomination "Wingtack Extra", par Kolon sous dénominations "Hikorez T1095" et "Hikorez T1100", par Exxon sous dénominations "Escorez 2101" et "Escorez 1273" ;

- résines de copolymère limonène/ styrène : par DRT sous dénomination "Dercolyte TS 105" de la société DRT, par ARIZONA Chemical Company sous dénominations "ZT115LT" et "ZT5100".

[0201] Selon l'invention la résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C peut être choisie dans le groupe comprenant ou constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou

copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et leurs mélanges. De préférence, la résine plastifiante est choisie dans le groupe comprenant ou constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère terpène phénol, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, et leurs mélanges.

[0202] Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀).

[0203] Plus particulièrement, on peut citer les résines plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

[0204] Toutes les résines plastifiantes ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte" pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical Company sous dénomination "Super Nevtac", par Kolon sous dénomination "Hikorez" ou par la société Exxon Mobil sous dénomination "Escorez" pour ce qui concerne les résines coupe C₅/ styrène ou résines coupe C₅/ coupe C₉, ou encore par la société Struktol sous dénomination "40 MS" ou "40 NS" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).

[0205] Avantageusement, le taux de résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C dans la composition selon l'invention est compris entre 50 et 150 pce, de préférence entre 55 et 100 pce et de manière particulièrement avantageuse de 65 à 90 pce.

[0206] *II-4.2 Plastifiant liquide à 23°C*

- [0207] Bien que cela ne soit pas nécessaire à la mise en œuvre de la présente invention, le système plastifiant de la composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter un plastifiant liquide à 23°C, dite à « basse Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg inférieure à -20°C, de préférence inférieur à -40°C. Selon l'invention, la composition peut optionnellement comprendre de 0 à 60 pce d'un plastifiant liquide à 23°C.
- [0208] Lorsqu'un plastifiant liquide à 23°C est utilisé, son taux dans la composition selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 1 à 40 pce, de préférence de 2 à 20 pce, de préférence encore de 3 à 14 pce.
- [0209] Tout plastifiant liquide à 23°C (ou huile d'extension), qu'il soit de nature aromatique ou non-aromatique, connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (23°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment aux résines plastifiantes qui sont par nature solides à température ambiante.
- [0210] Conviennent particulièrement les plastifiants liquides à 23°C choisis dans le groupe comprenant ou constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*) et les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces plastifiants liquides à 23°C.
- [0211] Par exemple, le plastifiant liquide à 23°C peut être une huile de pétrole, de préférence non aromatique. Un plastifiant liquide est qualifié de non aromatique dès lors qu'il présente une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminée avec l'extrait dans du DMSO selon la méthode IP 346, de moins de 3 % en poids, par rapport au poids total du plastifiant.
- [0212] Le plastifiant liquide à 23°C peut également être un polymère liquide issu de la polymérisation d'oléfines ou de diènes, comme les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les polyisoprènes (connus également sous l'appellation « LIR ») ou les copolymères de butadiène et d'isoprène, ou encore les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène ou les mélanges de ces polymères liquides. La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est comprise préférentiellement dans un domaine allant de 500 g/mol à 50 000 g/mol, préférentiellement de 1 000 g/mol à 10 000 g/mol. A titre d'exemple peuvent être cités les produits « RICON » de SARTOMER.

- [0213] Lorsque le plastifiant liquide à 23°C est une huile végétale, il peut s'agir par exemple d'une huile choisie dans le groupe comprenant ou constitué par les huiles de lin, carthame, soja, maïs, coton, navette, ricin, abrasin, pin, tournesol, palme, olive, noix de coco, arachide, pépin de raisin et les mélanges de ces huiles. L'huile végétale est préférentiellement riche en acide oléique, c'est-à-dire que l'acide gras (ou l'ensemble des acides gras si plusieurs sont présents) dont elle dérive, comporte de l'acide oléique selon une fraction massique au moins égale à 60%, encore plus préférentiellement selon une fraction massique au moins égale à 70%. A titre d'huile végétale, est utilisée avantageusement une huile de tournesol qui est telle que l'ensemble des acides gras dont elle dérive comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60%, de préférence à 70% et, selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, selon une fraction massique égale ou supérieure à 80%.
- [0214] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est un triester choisi dans le groupe constitué par les triesters d'acide carboxylique, d'acide phosphorique, d'acide sulfonique et les mélanges de ces triesters.
- [0215] A titre d'exemple de plastifiants phosphates, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters d'acide carboxylique, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébaçates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Le triester de glycérol est préféré. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.
- [0216] Lorsque le plastifiant liquide à 23°C est un plastifiant éther, il peut s'agir par exemple de polyéthylène glycol ou de polypropylène glycol.
- [0217] De préférence, le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe comprenant ou constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphthéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces plastifiants liquides à 23°C. De préférence encore, le plastifiant liquide à 23°C est une huile végétale, de préférence une huile de tournesol.
- [0218] Avantageusement également, la composition selon l'invention ne comprend pas de

polymère liquide.

[0219] De manière avantageuse, la composition selon l'invention comprend de 10 à 60 pce, de préférence de 15 à 40 pce d'huile végétale, de préférence d'huile de tournesol.

[0220] II-5 Autres additifs possibles

[0221] Les compositions de caoutchouc selon l'invention peuvent comporter optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatique, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

[0222] II-6 Préparation des compositions de caoutchouc

[0223] La composition conforme à l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges éventuelles, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. L'incorporation de la charge éventuelle à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. La phase non-productive peut être réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de vulcanisation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

[0224] De telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

[0225] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique de véhicule de tourisme. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les

techniques connues de l'homme du métier.

- [0226] La composition peut être soit à l'état cru (avant vulcanisation), soit à l'état cuit (après vulcanisation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.
- [0227] La vulcanisation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.
- [0228] II-7 Article en caoutchouc et bandage
- [0229] La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition selon l'invention.
- [0230] Avantageusement, l'article en caoutchouc est un bandage pneumatique ou non-pneumatique, de préférence un bandage pneumatique. A titre d'exemple de bandage non-pneumatique, qui sont par ailleurs bien connus de l'homme du métier, on peut citer ceux décrits notamment dans les demandes WO 03/18332 et WO 2013/095499.
- [0231] La présente invention a également pour objet un bandage pneumatique ou non-pneumatique, de préférence un bandage pneumatique, comprenant une composition selon l'invention ou un article de caoutchouc semi-fini selon l'invention.
- [0232] De manière connue, la bande de roulement d'un bandage pneumatique ou non-pneumatique comporte une surface de roulement destinée à être en contact avec le sol lorsque le bandage roule. La bande de roulement est pourvue d'une sculpture comprenant notamment des éléments de sculpture ou blocs élémentaires délimités par diverses rainures principales, longitudinales ou circonférentielles, transversales ou encore obliques, les blocs élémentaires pouvant en outre comporter diverses incisions ou lamelles plus fines.
- [0233] Avantageusement, la composition selon l'invention est présente dans la bande de roulement du bandage, de préférence dans la partie radialement externe de la bande de roulement, destinée à être en contact avec le sol lorsque le bandage roule.
- [0234] L'invention concerne particulièrement des pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles") et camionnette, en particulier les véhicules à moteur de type tourisme et SUV.
- [0235] L'invention concerne les pneumatiques tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est-à-dire, après vulcanisation).

III- MODES DE REALISATION PREFERES

- [0236] Au vu de ce qui précède, les modes de réalisations préférés de l'invention sont décrits ci-dessous :
- [0237] 1. Composition de caoutchouc à base :
- d'une matrice élastomère comprenant de 25 à 95 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -64°C, et de 5 à 75 pce de poly-

butadiène modifié avec un groupe fonctionnel capable d'interagir avec de la silice,

- d'au moins une charge renforçante comprenant de la silice,
- d'au moins un agent de couplage de la silice à un élastomère diénique,
- de 25 à 150 pce d'au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, et
- d'un système de réticulation.

[0238] 2. Composition selon la réalisation 1, dans laquelle le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C, de préférence entre -95°C et -86°C.

[0239] 3. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane lié à l'élastomère par l'atome de silicium, et au moins une fonction comprenant un atome d'azote.

[0240] 4. Composition selon la réalisation 3, dans laquelle, dans le copolymère à base de butadiène et de styrène, au moins deux, de préférence au moins trois, de préférence au moins quatre, des caractéristiques suivantes sont respectées :

- la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
- la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un groupement espaceur défini comme un radical hydrocarboné aliphatique en C₁-C₁₀, plus préférentiellement le radical hydrocarboné linéaire en C₃,
- le groupe alcoxysilane est un méthoxysilane ou un éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C.

[0241] 5. Composition selon la réalisation 3, dans laquelle, dans le copolymère à base de butadiène et de styrène, l'ensemble des caractéristiques suivantes sont respectées :

- la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
- la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné aliphatique linéaire en C₃,
- le groupe alcoxysilane est le méthoxysilane ou l'éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,

- le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise entre -95°C et -86°C .

[0242] 6. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le polybutadiène modifié présente un taux molaire d'enchaînement d'unités 1,4- cis d'au moins 55%, de préférence d'au moins 90%.

[0243] 7. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le polybutadiène modifié est susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) homopolymériser du butadiène à l'aide d'un système catalytique pour former un élastomère pseudo-vivant, ledit système catalytique étant à base d'au moins :

- un monomère diène conjugué,
 - un sel d'un ou plusieurs métaux de terre rare d'un acide phosphorique organique,
 - un agent d'alkylation comprenant de l'aluminium, et
 - un donneur d'halogène comprenant un halogénure d'alkylaluminium,
- ledit sel est en suspension ou en solution dans au moins un solvant hydrocarboné inerte et saturé de type aliphatique ou alicyclique ;

(b) ajouter à l'élastomère pseudo-vivant formé à l'étape (a) un composé poly-fonctionnel, comprenant au moins trois groupements fonctionnels, ledit groupement fonctionnel étant susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant;

(c) ajouter au mélange formé à l'étape (b) un agent de fonctionnalisation répondant à la formule A-Ri-B avec A désignant un groupement susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant, Ri désignant un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre A et B, et B désignant une fonction susceptible de réagir avec une charge renforçante ;

(d) récupérer le polybutadiène modifié ;

procédé dans lequel, la quantité molaire totale d'aluminium dans le milieu de polymérisation est telle que le rapport molaire « aluminium »/ « sel de terre rare » présente une valeur comprise entre 1 et 5 et dans lequel la polymérisation est conduite à une température comprise entre 40°C et 90°C .

[0244] 8. Composition selon la réalisation 7, dans laquelle, dans le système catalytique du procédé d'obtention du polybutadiène modifié, le rapport molaire « aluminium »/ « sel de terre rare » présente une valeur comprise entre 1 et 4, avantageusement allant de 2,5

à 3,8.

- [0245] 9. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 8, dans laquelle, la polymérisation du procédé d'obtention du polybutadiène modifié est conduite à une température comprise entre 45°C et 75°C.
- [0246] 10. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 9, dans laquelle, dans le système catalytique du procédé d'obtention du polybutadiène modifié, ledit sel est le tris [bis (2-éthylhexyl) phosphate] de néodyme.
- [0247] 11. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 10, dans laquelle le rapport molaire « agent de fonctionnalisation »/ « aluminium » du procédé d'obtention du polybutadiène modifié est avantageusement d'au moins 1.
- [0248] 12. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 11, dans laquelle, pour l'agent de fonctionnalisation de formule A-Ri-B du procédé d'obtention du polybutadiène modifié, A est choisi parmi les glycidylamino, les isocyanates, les imines et les imidazoles.
- [0249] 13. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 12, dans laquelle, pour l'agent de fonctionnalisation de formule A-Ri-B du procédé d'obtention du polybutadiène modifié, B est un di-alkoxysilane, avantageusement un diéthoxy-silane.
- [0250] 14. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 13, dans laquelle, pour l'agent de fonctionnalisation de formule A-Ri-B du procédé d'obtention du polybutadiène modifié, Ri est un radical divalent aliphatique en C₁-C₁₀.
- [0251] 15. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 14, dans laquelle le rapport molaire « composé polyfonctionnel »/ « aluminium » du procédé d'obtention du polybutadiène modifié est inférieur à 0,3.
- [0252] 16. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 15, dans laquelle le composé polyfonctionnel du procédé d'obtention du polybutadiène modifié répond à la formule (E)_n-R_j, avec n désignant un nombre entier supérieur ou égal à 3, E désignant ledit groupement fonctionnel et R_j désignant un atome ou un groupe d'atomes portant les n groupements E.
- [0253] 17. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 16, dans laquelle, dans le composé polyfonctionnel du procédé d'obtention du polybutadiène modifié, ledit groupement fonctionnel est choisi parmi les glycidylamino, les isocyanates, les imines et les imidazoles.
- [0254] 18. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 17, dans laquelle le composé polyfonctionnel du procédé d'obtention du polybutadiène modifié est le tétraglycidylaminodiphénylméthane.
- [0255] 19. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 18, dans laquelle le polybutadiène modifié comprend des chaînes libres de polybutadiène ayant réagi seulement avec l'agent de fonctionnalisation et des chaînes de polybutadiène liées

entre elles via le composé polyfonctionnel.

- [0256] 20. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 19, dans laquelle le polybutadiène modifié présente une valeur de fluage à froid CF(1+6) à 100°C inférieure à 1 g, de préférence inférieure à 0,5 g.
- [0257] 21. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 20, dans laquelle le polybutadiène modifié présente :
 - un taux molaire d'enchaînement d'unités 1,4- cis d'au moins 90%, par rapport au polybutadiène,
 - un indice de polydispersité inférieur à 2,3,
 - un pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées supérieur à 25%,
 - une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale ou supérieure à 40, et
 - une valeur de fluage à froid CF(1+6) à 100°C inférieure à 1 g, de préférence inférieure à 0,5 g.
- [0258] 22. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 21, dans laquelle le polybutadiène modifié présente une température de transition vitreuse inférieure à - 100°C, de préférence inférieure à -105°C.
- [0259] 23. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 22, dans laquelle le polybutadiène modifié présente un taux moyen de chaînes fonctionnalisées compris entre 25% et 80%, de préférence compris entre 25% et 60%.
- [0260] 24. Composition selon l'une quelconque des réalisations 7 à 22, dans laquelle le polybutadiène modifié présente un taux moyen de chaînes fonctionnalisées compris entre 40% et 80%.
- [0261] 25. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux du copolymère à base de butadiène et de styrène, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 65 à 95 pce, et le taux du polybutadiène modifié, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 5 à 35 pce.
- [0262] 26. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la matrice élastomère comprenant moins de 15 pce d'élastomère isoprénique.
- [0263] 27. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux d'élastomère isoprénique, dans la composition, est inférieur à 14 pce, de préférence inférieur à 10 pce, de préférence inférieur à 5 pce.
- [0264] 28. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux total du copolymère à base de butadiène et de styrène et du polybutadiène modifié, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 85 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce.
- [0265] 29. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux total du copolymère à base de butadiène et de styrène et du polybutadiène modifié, dans la composition, est de 100 pce.

- [0266] 30. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement de la silice.
- [0267] 31. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la silice présente une surface spécifique BET comprise entre 100 et 250 m²/g, de préférence comprise dans un domaine allant de 105 à 200 m²/g, de préférence de 125 à 180 m²/g.
- [0268] 32. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la silice présente une surface spécifique CTAB comprise entre 105 et 220 m²/g, de préférence comprise dans un domaine allant de 110 à 200 m²/g, de préférence de 140 à 170 m²/g.
- [0269] 33. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de silice dans la composition est compris dans un domaine allant de 80 à 200 pce, de préférence de 100 à 180 pce, de préférence de 105 à 145 pce.
- [0270] 34. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C est compris dans un domaine allant de 50 et 150 pce, de préférence de 55 et 100 pce, de préférence encore de 65 à 90 pce.
- [0271] 35. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₅, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₉, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et leurs mélanges.
- [0272] 36. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, comprenant optionnellement de 0 à 60 pce de plastifiant liquide à 23°C.
- [0273] 37. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 35, comprenant de 1 à 40 pce, de préférence de 2 à 20 pce, de préférence de 3 à 14 pce de plastifiant liquide à 23°C.
- [0274] 38. Composition selon la réalisation 36 ou 37, dans laquelle le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles RAE, les huiles TRAE, les huiles SRAE, les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et leurs mélanges.
- [0275] 39. Composition selon la réalisation 36 ou 37, dans laquelle le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces plastifiants liquide à

23°C, de préférence dans le groupe constitué par les huiles végétales, de préférence de tournesol.

- [0276] 40. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le système de réticulation est un système de vulcanisation comprenant du soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre.
- [0277] 41. Article en caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 40.
- [0278] 42. Bandage pneumatique ou non pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à 40.
- [0279] 43. Bandage pneumatique ou non pneumatique selon la réalisation 42, dans lequel la composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 40 est présente dans la bande de roulement du bandage.

IV- EXEMPLES

[0280] IV-1 Mesures et tests utilisés

[0281] Propriétés dynamiques :

[0282] Les propriétés dynamiques G^* et $\tan(\delta)_{\text{Max}}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) ou à 0°C selon la norme ASTM D 1349-09 pour les mesures de $\tan(\delta)_{\text{Max}}$, ou bien à -20°C pour les mesures de G^* . On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan d$ observée ($\tan(d)_{\text{max}}$), ainsi que l'écart de module complexe (DG^*) entre les valeurs à 0,1% et à 50% de déformation (effet Payne).

[0283] Les résultats exploités sont les facteurs de perte $\tan(\delta)_{\text{Max}}$ à 0°C et à 23°C, ainsi que le module complexe de cisaillement dynamique G^* à -20°C.

[0284] Les résultats de $\tan(\delta)_{\text{Max}}$ à 0°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique une performance améliorée, c'est-à-dire que la composition de l'exemple considéré traduit une meilleure adhérence sur sol mouillé de la bande de roulement comportant une telle composition.

[0285] Les résultats de $\tan(\delta)_{\text{Max}}$ à 23°C et de G^* à -20°C sont exprimés en performance base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique une performance améliorée, c'est-à-dire que la composition de l'exemple considéré traduit respectivement une meilleure résistance au roulement et une meilleure adhérence sur sol enneigé de la bande de roulement comportant une telle composition.

[0286] Résistance à l'abrasion

- [0287] La résistance à l'abrasion obtenue par détermination de la perte en volume par abrasion est mesurée selon la norme NF ISO 4649 de novembre 2010 qui consiste à déterminer la perte en volume d'un échantillon après déplacement de 40 mètres linéaires sur du papier abrasif normé.
- [0288] Plus particulièrement, la détermination de la perte de volume par abrasion est effectuée selon les indications de la norme NF ISO 4649 de novembre 2010 (méthode B), en utilisant un abrasimètre où l'éprouvette cylindrique est soumise à l'action d'une toile abrasive de grains P60 et fixée sur la surface d'un tambour tournant sous une pression de contact de 5 N (N=Newton) et pour une course de 40 m. On mesure une perte de masse de l'échantillon et on calcule la perte de volume d'après la masse volumique (ρ) du matériau constituant l'éprouvette. La masse volumique (ρ) du matériau constituant l'éprouvette est obtenue classiquement sur la base des fractions massiques de chaque constituant du matériau et de leur masse volumique (ρ) respective.
- [0289] Les résultats sont indiqués en base 100. La valeur arbitraire 100 étant attribuée à la composition témoin permet de comparer le volume de perte de substance de différentes compositions testées. La valeur exprimée en base 100 pour la composition testée est calculée selon l'opération : (valeur mesurée du volume de perte de substance de la composition témoin / valeur mesurée du volume de perte de substance de la composition testée) X 100. De cette façon, un résultat supérieur à 100 indiquera une diminution de la perte en volume et donc une amélioration de la résistance à l'abrasion, qui correspond à une amélioration de la performance de résistance à l'usure. Inversement, un résultat inférieur à 100 indiquera une augmentation de la perte en volume et donc une diminution de la résistance à l'abrasion, qui correspond à une baisse de la performance de résistance à l'usure.
- [0290] Viscosité Mooney
- [0291] Pour les polymères et les compositions de caoutchouc, les viscosités Mooney ML(1+4) 100°C sont mesurées selon la norme ASTM D 1646 (décembre 2015).
- [0292] Un consistomètre oscillant est utilisé tel que décrit dans la norme ASTM D 1646. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : l'élastomère ou la composition à l'état cru (i.e. avant cuisson) est moulé(e) dans une enceinte cylindrique chauffée à 100 °C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation est mesuré. La plasticité Mooney ML(1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 N.m).
- [0293] La différence entre la viscosité Mooney de la composition et la viscosité Mooney de l'élastomère permet de mesurer la processabilité ou mise en œuvre à cru. Plus cette différence est faible, meilleure est la mise en œuvre à cru.

[0294] Calorimétrie différentielle

[0295] Les températures de transition vitreuse (T_g) des élastomères sont déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel ("differential scanning calorimeter") avec une vitesse de balayage de 20°C/min.

[0296] Spectroscopie proche infrarouge (NIR)

[0297] La microstructure des élastomères est caractérisée par la technique de spectroscopie proche infrarouge (NIR).

[0298] 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 déterminée par RMN 13C. La microstructure est alors calculée 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 Bruker Tensor 37 équipé d'un détecteur InGaAs refroidi par effet Peltier.

[0299] Viscosité inhérente

[0300] La viscosité inhérente des élastomères à 25 °C est déterminée à partir d'une solution d'élastomère à 0,1 g.dL⁻¹ dans le toluène, selon le principe suivant.

[0301] La viscosité inhérente est déterminée par la mesure du temps d'écoulement t de la solution de polymère et du temps d'écoulement t_0 du toluène, dans un tube capillaire.

[0302] Dans un tube Ubbelohde (diamètre du capillaire 0,46 mm, capacité 18 à 22 mL), placé dans un bain thermostaté à 25 ± 0,1 °C, le temps d'écoulement du toluène et celui de la solution polymère à 0,1 g.dL⁻¹ sont mesurés.

[0303] La viscosité inhérente est obtenue par la relation suivante :

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t_0)} \right]$$

avec :

C : concentration de la solution de polymère dans le toluène en g.dL⁻¹,

t : temps d'écoulement de la solution de polymère dans le toluène en seconde,

t₀ : temps d'écoulement du toluène en seconde,

η_{inh} : viscosité inhérente exprimée en dL.g⁻¹.

[0304] Cold-Flow (CF(1+6) 100°C) (fluage à froid)

[0305] Il s'agit de mesurer la masse d'élastomère extrudée à travers une filière calibrée

pendant un temps donné (6 heures) et dans des conditions fixées ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). La filière a un diamètre de 6,35 mm, une épaisseur de 0,5 mm et est située au fond et au centre d'une coupe cylindrique évidée de 52 mm de diamètre.

[0306] Dans ce dispositif sont placés $40 \pm 4\text{ g}$ d'élastomère préalablement mis sous forme de pastille (2 cm d'épaisseur et 52 mm de diamètre). Sur la pastille d'élastomère est positionné un piston calibré de 1 kg ($\pm 5\text{ g}$). L'ensemble est ensuite placé dans une étuve à $100 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

[0307] Les conditions n'étant pas stabilisées lors de la première heure dans l'étuve, le produit extrudé à $t = 1$ heure est découpé puis jeté.

[0308] La mesure est ensuite poursuivie pendant 6 heures $\pm 5\text{ mn}$, durant lesquelles le produit est laissé dans l'étuve. A l'issue des 6 heures, l'échantillon de produit extrudé est découpé puis pesé. Le résultat de la mesure est la masse d'élastomère pesée, exprimée en g. Plus ce résultat est faible, plus l'élastomère résiste au fluage à froid.

[0309] Détermination du nombre de fonctions, en mole par unité de masse du polymère : détermination de la quantité de (3-glycidyloxypropyl) méthyl-diéthoxysilane (GMDE) greffé aux polybutadiènes obtenus.

[0310] a) Principe :

[0311] Cette détermination est réalisée par une analyse RMN sur des échantillons coagulés.

[0312] Les spectres sont acquis sur un spectromètre Bruker Avance III HD 500 MHz équipé d'une sonde Bruker cryo-BBFO z-grad 5 mm.

[0313] Les spectres RMN 1D ^1H sont enregistrés à partir d'une expérience simple impulsion avec un angle de basculement de 30° , le nombre de répétitions est de 128 avec un délai de recyclage de 5 secondes. Les expériences sont réalisées à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0314] b) Préparation échantillon :

[0315] 25 mg d'échantillon sont solubilisés dans 1 mL de disulfure de carbone (CS_2) ; 70 μL de cyclohexane deutéré (C_6D_{12}) sont ajoutés à la solution de polymère pour le verrouillage champ/fréquence du champ.

[0316] c) Caractérisation :

[0317] Les spectres RMN contiennent les signaux caractéristiques des motifs Butadiène (BR1-4 et BR1-2). En plus de ceux-ci, des signaux isolés (de faible intensité) attribués à l'agent de fonctionnalisation, ici la molécule GMDE, sont observés. Les déplacements chimiques ^1H des signaux caractéristiques de cette molécule dans la matrice BR sont présentés ci-dessous :

$\delta^1\text{H}$ (ppm) Attribution

5.45 - $\text{CH}=\text{CH}_2$ BR1-2

5.23 - $\text{CH}=\text{CH}$ - BR1-4

4.85 - $\text{CH}=\text{CH}_2$ BR1-2

3.61 - $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (GMDE)

0.00 -Si-CH₃ (GMDE)

0.46 -Si-CH₂- (GMDE)

[0318] Les quantifications ont été effectuées à partir de l'intégration des spectres RMN 1D 1H à l'aide du logiciel Topspin.

[0319] Les zones d'intégration considérées pour la quantification sont :

- A : entre 5,5 ppm et 5,0 ppm correspondant à 2 protons du BR1-4 et 1 proton du BR1-2,

- B : entre 5,5 et 4,75 ppm correspondant à 2 protons du BR1-2

- C : entre 3,66 et 3,56 ppm correspondant à 2 protons du GMDE (Motif -O-CH₂-CH₃)

- D : entre 0.02 et -0.10 ppm correspondant à 3 proton du GMDE (motif -Si-CH₃)

[0320] La quantification de la microstructure peut être réalisée en pourcentage molaire comme suit :

% molaire d'un motif = intégrale 1H d'un motif * 100 / Σ (intégrales 1H de chaque motif).

avec :

- Intégrale 1H motif BR1-4 = (A-(B/2))/2

- Intégrale 1H motif BR1-2 = B/2

- Intégrale 1H motif -O-CH₂-CH₃ GMDE = C/2

- Intégrale 1H motif -Si-CH₃ GMDE = D/3

[0321] A l'aide de l'intégration du spectre RMN 1D 1H de la partie purifiée de l'échantillon : la quantification du motif GMDE greffé peut être réalisée en pourcentage molaire comme décrit ci-dessus.

[0322] Détermination de la distribution des masses molaires des polybutadiènes obtenues par la technique de chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

[0323] a) Principe de la mesure :

[0324] La chromatographie d'exclusion stérique ou 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.

[0325] Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité (I_p = M_w/M_n) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

[0326] b) Préparation du polymère :

[0327] Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration

d'environ 1 g/l.

[0328] *c) Analyse SEC :*

[0329] Cas c1) L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 1 ml/min., la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 30 min. On utilise un jeu de deux colonnes WATERS de dénomination commerciale « STYRAGEL HT6E ».

[0330] Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2140 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ».

[0331] Cas c2) L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ».

[0332] Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS modèle RI32X » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ».

[0333] Synthèse du système catalytique Nd/Bd/HDiBA/CDEA

[0334] Le système catalytique Nd/Bd/HDiBA/CDEA dilué dans le MCH est synthétisé selon le mode opératoire décrit dans WO-A-02/38636 (pages 8 à 11) :

[0335] En vue de l'obtention de ce catalyseur, le sel de phosphate de néodyme à l'état de poudre est introduit dans un réacteur préalablement nettoyé de ses impuretés. Ce sel est ensuite soumis à un barbotage à l'azote pendant 10 min dans le but de rendre le milieu réactionnel inerte. Les étapes successives suivantes sont ensuite réalisées :

[0336] - Première étape de solvatation :

[0337] Un solvant constitué de MCH préalablement distillé, purifié sur alumines et barboté à l'azote est introduit dans le réacteur. En vue de la formation d'un gel, la durée et la température de mise en contact de ce solvant et du sel de néodyme sont de 30 min à 30°C sous agitation.

[0338] - Seconde étape d'addition du monomère :

[0339] Le butadiène préalablement purifié sur alumines et barboté à l'azote est ensuite introduit dans le réacteur à 30°C. Ce monomère servira à préformer le catalyseur lors de l'étape de vieillissement.

[0340] - Troisième étape d'alkylation :

[0341] L'HDiBA en solution dans le MCH est ensuite introduit dans le réacteur à titre d'agent d'alkylation du sel de néodyme, selon une concentration d'environ 1 mol/L. La durée de l'alkylation est de 15 min. La température de la réaction d'alkylation est égale

à 30° C.

[0342] - Quatrième étape d'halogénéation :

[0343] Le CDEA en solution dans le MCH est ensuite introduit dans le réacteur à titre de donneur d'halogène, selon une concentration d'environ 0,5 mol/L. La température du milieu réactionnel est portée à 60° C.

[0344] - Cinquième étape de vieillissement :

[0345] Le mélange ainsi obtenu est vieilli en maintenant la température de 60° C pendant une durée de 50 min.

[0346] La solution catalytique obtenue est finalement stockée sous atmosphère d'azote à une température comprise entre -15° C et -5 ° C.

[0347] Le système catalytique est caractérisé par sa formule catalytique qui est donnée sous la forme Nd/Monomère/Agent Alkylant/Agent halogénant en rapports molaires indexés sur le sel de néodyme. Dans les exemples, la concentration en néodyme La formule catalytique est 1/36/3/2,6 avec une concentration de 0,038 mol/L.

[0348] « Al total » définit la quantité totale d'aluminium présent dans le milieu réactionnel.

[0349] IV-2 Essais élastomériques

[0350] Plusieurs polybutadiènes (exemples comparatifs EC1 à EC8 et exemples conformes à l'invention I1 à I4) ont été synthétisés et comparés selon le procédé suivant.

[0351] Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, ont été introduits en continu du méthylcyclohexane et du butadiène. Le débit massique en butadiène est de 5,30 kg.h⁻¹ et la concentration massique en butadiène dans le mélange méthylcyclohexane/butadiène était de 9% en poids.

[0352] De l'hydrure de diisobutylaluminium (HDIBA) a été introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée du premier réacteur. À l'entrée du réacteur, une certaine quantité de HDIBA pour 100 g de butadiène et une certaine quantité du système catalytique décrit précédemment pour 100g de butadiène ont été introduits.

[0353] Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 25 min. La température est maintenue à température de polymérisation donnée.

[0354] À la sortie du réacteur de polymérisation, un prélèvement de solution de polymère est effectué. Le polymère ainsi obtenu est soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Le polymère ainsi traité est ensuite séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C.

[0355] En sortie du réacteur de polymérisation, à une température au moins égale à la température de polymérisation, une certaine quantité pour 100 g de butadiène de (3-glycidioxypropyl) methyldiéthoxysilane en solution dans le méthylcyclohexane

ont été ajoutés à la solution de polymère vivant selon un ratio molaire ((3-glycidyloxypropyl) méthyl-diéthoxysilane)/(Al total) de 2,5. Optionnellement, préalablement ou dans le même temps que l'introduction du (3-glycidyloxypropyl) méthyl-diéthoxysilane, une certaine quantité pour 100 g de butadiène de 4,4'-Methylenebis(N,N-diglycidylaniline) (ou TGMDA) en solution dans le toluène ont été ajoutés à la solution de polymère vivant avec un ratio molaire (4,4'-Methylenebis(N,N-diglycidylaniline))/(Al total) de 0,10.

- [0356] Les polymères ainsi obtenus ont été soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.
- [0357] Les polymères ainsi traités ont été ensuite séparés de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séchés sur un outil à cylindres à 100 °C.
- [0358] Les quantités de HDIBA (en μmol pour 100g de butadiène), les quantités du système catalytique (en μmol pour 100g de butadiène) correspondant à la concentration en néodyme (en μmcm), la température de polymérisation, les viscosités inhérentes "initiales", les masse molaires moyenne en nombre, M_n , déterminée par la technique de SEC, les indices de polymolécularité, I_p , la quantité de (3-glycidyloxypropyl) méthyl-diéthoxysilane en solution dans le méthylcyclohexane (« Agent de fonctionnalisation » en μmol pour 100g de butadiène), les quantités optionnellement utilisées de 4,4'-Methylenebis(N,N-diglycidylaniline) en solution dans le toluène (« Composé polyfonctionnel » en μmol pour 100g de butadiène) et le moment d'introduction : soit avant (AV), soit en même temps (EMT) que le (3-glycidyloxypropyl) méthyl-diéthoxysilane, les viscosités inhérentes "finales", les viscosités Mooney de ces polymères, les taux de motifs 1,4-cis par rapport à la masse de polymère déterminées par la méthode NIR, les températures de transition vitreuses, T_g , de ces polymères, les fluage à froid $CF(1+6)100^\circ\text{C}$ des polymères et les nombres de fonctions mesurés par RMN^1H ainsi que le pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées sont présents dans le Tableau 1 ci-dessous.
- [0359] Dans ce tableau, l'« Al total » est calculé en prenant en compte l'HDIBA du catalyseur (ratio Nd/Al de 3) et l'HDIBA ajouté dans la réaction de polymérisation. Le pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées (en %) est obtenu par la formule : $(\text{CH}_2\text{-Si/PB}) \cdot M_n \cdot 1.10^{-4}$ avec $\text{CH}_2\text{-Si/PB}$ en mmol/Kg et M_n en g/mol.
- [0360]

[Tableaux1]

	EC1	EC2	EC3	EC4	I1	EC5	EC6	I2	EC7	EC8	I3	I4
HDIBA ($\mu\text{mol} / 100\text{g}$ butadiène)	150	150	230	230	150	150	50	50	180	180	150	150
Concentration Nd (μmcm)	600	407	450	238	600	600	530	530	340	340	600	600
Ratio Al total/Nd	3,2	3,4	5	5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,5	3,2	3,2	3,2
T° de polymérisation (°C)	50	50	50	50	50	50	76	76	80	90	50	50
viscosités inhérentes "initiales" (dL/g)	2,20	2,62	2,30	2,82	2,13	2,15	2,20	2,20	2,10	2,15	2,21	2,23
Mn (g/mol)	90000	182300	150400	195000	140470	146170	146170	146170	150400	149000	147290	149000
Ip	1,9	1,8	1,8	1,50	1,90	1,80	1,50	1,80	1,80	1,90	1,90	1,80
Agent de fonctionnalisation ($\mu\text{mol} / 100\text{g}$ butadiène)	4900	3200	2600	2300	4600	4600	4200	4200	3700	3700	4800	4800
Agent de fonctionnalisation/Al total	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Composé polyfonctionnel ($\mu\text{mol} / 100\text{g}$ butadiène)	-	-	-	-	202 (AV)	202 (EMT)	-	202 (AV)	-	-	102 (AV)	102 (AV)
Composé polyfonctionnel/Al total	0	0	0	0	0,10	0,10	0	0,10	0	0	0,05	0,05
viscosités inhérentes "finales" (dL.g ⁻¹)	2,20	2,62	2,30	2,82	2,42	2,20	2,20	2,31	2,14	2,15	2,40	2,45
Mooney	22	39	24	37	42	22	22	27	24	23	40	44
taux de 1,4-cis	93,5%	96,4%	98,2%	98,6%	93,6%	93,4%	92%	92,8%	94,2%	94%	94%	94%
Tg (°C)	-107	-108	-108	-108	-107	-107	-107	-107	-107	-107	-107	-107
Cold-flow CF(1+6)100°C (g/6h)	1,678	1,269	1,712	1,156	0,20	1,650	1,710	0,10	1,560	1,140	0,18	0,063
Nb de fonction (mmol/kg)	3,9	2,74	2,52	1,90	3,84	3,63	3,15	3,20	1,86	ND	3,66	3,66
% de fonctionnalisation	57%	50%	38%	37%	54%	53%	46%	40%	28%	NA	54%	54%

ND : Non détectable NA : Non applicable

[0361] Ces résultats montrent qu'il est préférable, quelle que soit la masse molaire obtenue, d'avoir un rapport Al Total/sel de Nd le plus faible possible pour obtenir un taux de chaînes fonctionnalisées élevé (voir EC1 et EC2 en comparaison avec EC3 et EC4). Par ailleurs, il est avantageux d'ajouter le composé polyfonctionnel avant l'agent de fonctionnalisation pour obtenir un taux de chaînes fonctionnalisées élevé et un fluage réduit (voir I1 en comparaison avec EC5). La comparaison de EC1, EC6, EC7 et EC8 montre l'impact de la température de polymérisation sur le taux de chaînes fonctionnalisées. Enfin, la comparaison de EC1 et I3 ou de EC6 et I2 montre l'effet bénéfique de l'ajout d'un composé polyfonctionnel pour obtenir un fluage réduit et conserver un taux de chaînes fonctionnalisées élevé.

[0362] Ainsi, seuls les polybutadiènes fonctionnalisés utilisables dans le cadre de la présente invention présentent un fluage à froid réduit, ce qui est particulièrement avantageux pour stocker ou utiliser le polybutadiène dans un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc.

[0363] IV-3 Préparation des compositions

[0364] Dans les exemples qui suivent, les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit au point II.6 ci-dessus. En particulier, la phase « non-productive » a été réalisée dans un mélangeur de 0,4 litres pendant 3,5 minutes, pour une vitesse moyenne de palettes de 50 tours par minutes jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C. La phase « productive » a été réalisée dans un outil à

cylindre à 23°C pendant 5 minutes.

[0365] La réticulation de la composition a été conduite à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

[0366] IV-4 Essais de compositions de caoutchouc

[0367] Quatre compositions témoin (T1 à T4) avec une composition contrôle (C1) et une composition conforme à l'invention (I1).

[0368] Les formulations testées contiennent toutes une matrice élastomérique dont la nature et les teneurs sont présentées dans le Tableau 2 ci-après, 120 pce de silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia type « HDS », 9,6 pce de silane liquide TESPT (« Si69 » de la société Degussa) à titre d'agent de couplage de la silice aux élastomères, 4 pce de noir de carbone Grade ASTM N234 de la société Cabot, 73 pce de résine en C5/C9 « Résine ECR-373 » de la société ExxonMobil (Tg = 44°C), 12 pce de trioléate de glycérol (huile de tournesol à 85% en poids d'acide oléique) « Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance, 2 pce de cire anti-ozone (« VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax), 3 pce d'anti-oxydant (N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine, « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys), 3 pce d'acide stéarique (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema), 2 pce de Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys, 1,4 pce de soufre, 1,6 pce de N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) à titre d'accélérateur de vulcanisation, et 1,5 pce d'oxyde de zinc grade industriel (société Umicore). Les propriétés de ces formulations sont également présentées dans le Tableau 2 ci-après.

[0369] Les essais présentés dans le Tableau 2 ont pour but de démontrer l'effet de la matrice élastomérique, en particulier l'effet du copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -64°C, sur les propriétés d'adhérence sur sol enneigé, de résistance à l'abrasion et de résistance au roulement.

[0370]

[Tableaux2]

	T1	C1	T2	T3	T4	I1
SBR1 ⁽¹⁾	100	75				75
BR1 ⁽²⁾	-	25	25	25	25	
BR2 ⁽³⁾						25
SBR2 ⁽⁴⁾			75			
SBR3 ⁽⁵⁾				75		
SBR4 ⁽⁶⁾					75	
G* à -20°C	100	105	8	3	9	117
Abrasion	100	108	73	47	7	105
Tan(δ) max à 23°C	100	88	68	59	65	93

[0371] (1) SBR 1 : SBR avec 3% de motif styrène et 13% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction amino-alcoxysilane en milieu de chaîne élastomère (Tg -88°C)

(2) BR1 : Polybutadiène avec 0,5% de motif 1,2 et 97% de 1,4-cis (Tg = -108°C)

(3) BR2 : Polybutadiène modifié néodyme présentant un taux molaire de 1,4 cis de 94% (Tg = -108°C), « Composition I1 » préparé selon le procédé de polymérisation décrit à l'exemple IV-2 ci-dessus

(4) SBR 4 : SBR (étoilé Sn) avec 26% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction silanol en bout de chaîne élastomère (Tg = -48°C)

(5) SBR 3 : SBR (étoilé Sn) avec 25% de motif styrène et 58% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction silanol en bout de chaîne élastomère (Tg = -24°C)

(6) SBR 4 : SBR (étoilé 3- tris-ditertiobuty(phényl phosphite) avec 26,5% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et non fonctionnalisé (Tg = -48°C)

[0372] Ces résultats montrent que l'utilisation d'un copolymère à base de butadiène et de styrène conforme à l'invention en coupage avec un polybutadiène permet d'améliorer l'adhérence sur sol enneigé et la résistance à l'abrasion sans trop pénaliser la résistance au roulement. En revanche, la substitution du copolymère à base de butadiène et de styrène conforme à l'invention par un copolymère à base de butadiène et de styrène non conforme à l'invention engendre systématiquement une perte de performance en résistance à l'abrasion, adhérence sur sol enneigé et potentiellement en résistance au

roulement. On note que la combinaison d'un copolymère à base de butadiène et de styrène conforme à l'invention avec un polybutadiène conforme à l'invention permet d'améliorer davantage ce compromis de performance.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base :
- d’une matrice élastomère comprenant de 25 à 95 parties en poids pour cent parties en poids d’élastomère, pce, de co-polymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -64°C , et de 5 à 75 pce de polybutadiène modifié avec un groupe fonctionnel capable d’interagir avec de la silice,
 - d’au moins une charge renforçante comprenant de la silice,
 - d’au moins un agent de couplage de la silice à un élastomère diénique,
 - de 25 à 150 pce d’au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C , et
 - d’un système de réticulation.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C , de préférence entre -95°C et -86°C .
- [Revendication 3] Composition selon l’une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane lié à l’élastomère par l’atome de silicium, et au moins une fonction comprenant un atome d’azote.
- [Revendication 4] Composition selon l’une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polybutadiène modifié présente un taux molaire d’enchaînement d’unités 1,4- cis d’au moins 55%, de préférence d’au moins 90%.
- [Revendication 5] Composition selon l’une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polybutadiène modifié est susceptible d’être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :
- (a) homopolymériser du butadiène à l’aide d’un système catalytique pour former un élastomère pseudo-vivant, ledit système catalytique étant à base d’au moins :
- un monomère diène conjugué,
 - un sel d’un ou plusieurs métaux de terre rare d’un acide phosphorique

organique,

- un agent d'alkylation comprenant de l'aluminium, et
- un donneur d'halogène comprenant un halogénure d'alkylaluminium,
- ledit sel est en suspension ou en solution dans au moins un solvant hydrocarboné inerte et saturé de type aliphatique ou alicyclique ;

(b) ajouter à l'élastomère pseudo-vivant formé à l'étape (a) un composé polyfonctionnel, comprenant au moins trois groupements fonctionnels, ledit groupement fonctionnel étant susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant;

(c) ajouter au mélange formé à l'étape (b) un agent de fonctionnalisation répondant à la formule A-Ri-B avec A désignant un groupement susceptible de réagir sur l'extrémité réactive de l'élastomère pseudo-vivant, Ri désignant un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre A et B, et B désignant une fonction susceptible de réagir avec une charge renforçante ;

(d) récupérer le polybutadiène modifié ;

procédé dans lequel, la quantité molaire totale d'aluminium dans le milieu de polymérisation est telle que le rapport molaire « aluminium »/ « sel de terre rare » présente une valeur comprise entre 1 et 5 et dans lequel la polymérisation est conduite à une température comprise entre 40°C et 90°C.

[Revendication 6]

Composition selon la revendication 5, dans laquelle le polybutadiène modifié comprend des chaînes libres de polybutadiène ayant réagi seulement avec l'agent de fonctionnalisation et des chaînes de polybutadiène liées entre elles via le composé polyfonctionnel.

[Revendication 7]

Composition selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle le polybutadiène modifié présente :

- un taux molaire d'enchaînement d'unités 1,4- cis d'au moins 90%, par rapport au polybutadiène,
- un indice de polydispersité inférieur à 2,3,
- un pourcentage moyen de chaînes fonctionnalisées supérieur à 25%,
- une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale ou supérieure à 40, et
- une valeur de fluage à froid CF(1+6) à 100°C inférieure à 1 g, de préférence inférieure à 0,5 g.

- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux du copolymère à base de butadiène et de styrène, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 65 à 95 pce, et le taux du polybutadiène modifié, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 5 à 35 pce.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement de la silice.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la silice présente une surface spécifique BET comprise entre 100 et 250 m²/g, de préférence comprise dans un domaine allant de 105 à 200 m²/g, de préférence de 125 à 180 m²/g.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de silice dans la composition est compris dans un domaine allant de 80 à 200 pce, de préférence de 100 à 180 pce, de préférence de 105 à 145 pce.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C est compris dans un domaine allant de 50 et 150 pce, de préférence de 55 et 100 pce, de préférence encore de 65 à 90 pce.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₅, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₉, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Article en caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- [Revendication 15] Bandage pneumatique ou non pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2019/122605 A1 (MICHELIN & CIE [FR])
27 juin 2019 (2019-06-27)

WO 2012/069565 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LOPEZ B. [FR])
31 mai 2012 (2012-05-31)

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

NEANT

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

NEANT