

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 08.10.15.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 14.04.17 Bulletin 17/15.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

○ **Demande(s) d'extension** :

⑦1 **Demandeur(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

⑦2 **Inventeur(s)** : DE GAUDEMARIS BENOIT, NOURRY CHRISTINE et VOISIN FLORIANDRE.

⑦3 **Titulaire(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.

⑤4 **COMPOSITION DE CAOUTCHOUC CONTENANT UN ELASTOMERE DIENIQUE POSSEDANT UNE FONCTION EN MILIEU DE CHAÎNE.**

⑤7 L'invention concerne une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçante, d'une résine plastifiante et d'une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère diénique modifié comprenant :

a) au moins 70% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant ou non porteur d'une autre fonction, préférentiellement un fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante, le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium,

b) plus de 0 et jusqu'à 30 % en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé,

la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 50 à 80 et sa température de transition vitreuse (T_g) variant de -100°C à -80°C.

Cette composition présente un bon compromis de propriétés hystérèse et abrasion et une mise en oeuvre satisfaisante en vue d'une application en pneumatique, sans

pour autant que soit pénalisé les propriétés de l'élastomère contenu dans cette composition, notamment sa résistance au fluage.



Composition de caoutchouc contenant un élastomère diénique possédant une fonction en milieu de chaîne

5

L'invention se rapporte à une composition de caoutchouc comprenant un élastomère diénique modifié par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé, porteur ou non d'une autre fonction.

10

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatique, tels que par exemple des sous-couches, des flancs, des bandes de roulement, et afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

15

20

Idéalement, par exemple, une bande de roulement de pneumatique doit obéir à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une résistance élevée à l'usure tout en offrant au pneumatique une faible résistance au roulement.

25

Par ailleurs la réduction de l'hystérèse des mélanges, gage d'une réduction de la résistance au roulement, doit également se faire en conservant intacte l'aptitude à la mise en œuvre, en particulier à cru, des mélanges, tout en maintenant la résistance au fluage des élastomères.

30

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

Dans le cadre des mélanges contenant une charge inorganique renforçante telle que la silice, il a été proposé d'utiliser des polymères diéniques fonctionnalisés par des dérivés alcoxysilanes notamment en combinant ou non la fonctionnalisation par des fonctions alcoxysilanes à la fonctionnalisation par d'autres fonctions, notamment des fonctions amine, imine, époxy ou encore thiol.

5 Ainsi, le document WO 2007047943 A1 décrit la fonctionnalisation en extrémité de chaîne polymère par réaction d'un élastomère vivant avec un composé alcoxysilane porteur d'une fonction thiol protégée en vue d'améliorer l'hystérèse des compositions de caoutchouc renforcée contenant l'élastomère fonctionnalisé.

10 Les Demanderesses ont décrit dans les documents EP 0 692 492 A1 et EP 0 692 493 A1 la fonctionnalisation d'élastomères diéniques en extrémité et en milieu de chaîne par des composés alcoxysilane porteur d'une fonction époxy en vue d'améliorer le renforcement ainsi que l'hystérèse des compositions de caoutchouc renforcée contenant l'élastomère fonctionnalisé.

15 La fonctionnalisation par des composés alcoxysilane porteurs d'une fonction aminée a été largement décrite dans la littérature brevet. Les élastomères fonctionnalisés en bout de chaîne par des fonctions alcoxysilanes portant un groupement aminé ont été associés aussi bien à de la silice qu'à du noir de carbone, voire un mélange de ces deux charges, dans des compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques.

20 Les Demanderesses ont décrit quant à elles, dans le document WO 2009133068 A1, un élastomère diénique fonctionnalisé essentiellement constitué par l'espèce couplée d'un élastomère possédant au sein de la chaîne un groupement porteur d'une fonction alcoxysilane et d'une fonction amine, l'atome de silicium de ce groupement liant les deux parties de la chaîne élastomère diénique. Cet élastomère fonctionnalisé en milieu de chaîne confère à la composition le contenant des propriétés mécaniques et dynamiques améliorées, notamment une hystérèse améliorée, tout en conservant

une mise en œuvre à cru satisfaisante, en vue notamment d'une utilisation en bande de roulement pour pneumatique.

5 Outre l'amélioration des propriétés hystérétiques, qui induit une baisse de la résistance au roulement du pneumatique, l'augmentation de la résistance à l'abrasion, permettant d'apprécier la résistance à l'usure d'un pneumatique, est une autre performance recherchée pour les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques.

10 Pour améliorer la résistance à l'usure et à l'abrasion d'un pneumatique, on le sait, une certaine rigidité de la bande de roulement est souhaitable. Mais l'expérience montre qu'une telle rigidification de la bande de roulement pénalise fréquemment, le cas échéant souvent de manière rédhibitoire, les propriétés de résistance au roulement, en s'accompagnant d'une augmentation importante des pertes hystérétiques de la composition de caoutchouc.

15 Il est par ailleurs une préoccupation constante des concepteurs de matériaux destinés à la fabrication de pneumatiques d'améliorer les compromis de propriétés mécaniques et dynamiques des compositions de caoutchouc en vue d'améliorer les performances du pneumatique les contenant, sans pour autant pénaliser les étapes de sa fabrication ou les propriétés de l'élastomère. Ainsi, par exemple, l'amélioration du compromis de propriétés ne doit pas se faire au détriment du fluage de l'élastomère qui entraîne des inconvénients importants lors du transport et du stockage des caoutchoucs.

20 Il a été proposé par le passé d'ajouter des élastomères couplés ou étoilés à l'aide d'agents de couplage ou d'étoilage supplémentaires à l'étain ou au silicium pour limiter le fluage. Toutefois, les associations illustrées par le passé ne conduisent pas toujours à une composition de caoutchouc renforcée dont le compromis mise en œuvre / hystérèse est satisfaisant pour une application en pneumatique.

30 Le problème technique que se propose de résoudre l'invention est d'améliorer encore le compromis de propriétés hystérèse et abrasion d'une composition de caoutchouc sans pénaliser sa mise en œuvre, en vue d'une application en pneumatique, ou les propriétés

intrinsèques de ses composants, par exemple les propriétés de l'élastomère contenu dans cette composition, notamment sa résistance au fluage.

5 Ce but est atteint en ce que les inventeurs viennent de découvrir de manière surprenante au cours de leurs recherches qu'un élastomère diénique modifié de composition spécifique comprenant un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane, dont la résistance au fluage n'est pas pénalisé, associé à une charge renforçante et une résine
10 plastifiante, confère aux compositions de caoutchouc à base de ces composants une amélioration du compromis hystérèse / abrasion sans pénaliser la mise en œuvre à cru.

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc à base au moins d'une charge renforçante, d'une résine et d'une matrice
15 élastomère comprenant un élastomère diénique modifié composé de :

a) au moins 70% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en
20 silanol, le groupe alcoxysilane étant éventuellement porteur d'une autre fonction, le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, et

b) plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé,
25 la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 50 à 80 et la température de transition vitreuse allant de -100°C à -80°C, de préférence de -95°C à -80°C.

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.
30 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).

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

Dans la présente demande, par "majoritairement" ou "majoritaire" en liaison avec un composé, on entend 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 fraction pondérale parmi les composés du même type. Ainsi, une espèce fonctionnelle d'un élastomère diénique fonctionnalisé dite majoritaire est celle représentant la plus grande fraction pondérale parmi les espèces fonctionnalisées constituant l'élastomère diénique, par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé. Dans un système comprenant un seul composé d'un certain type, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention.

Dans la présente description, on entend par Tg, la température de transition vitreuse d'un composé, notamment de l'élastomère diénique modifié de l'invention, mesurée selon la norme ASTM D3418.

Dans la présente description, on entend par viscosité Mooney, la viscosité Mooney ML(1+4)100 °C d'un composé, notamment de l'élastomère diénique modifié de l'invention, mesurée selon la norme ASTM D1646.

Dans la présente description, on entend par amine primaire ou secondaire une amine primaire ou secondaire protégée ou non par un groupement protecteur connu de l'homme du métier.

Dans la présente description, on entend par élastomère diénique modifié un élastomère diénique qui comporte un groupement comprenant un ou plusieurs hétéroatomes.

Ce groupement peut se situer en bout de chaîne élastomère principale linéaire. On dira alors que l'élastomère diénique est

fonctionnalisé en bout ou en extrémité de chaîne. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction d'un élastomère vivant sur un agent de fonctionnalisation, c'est à dire toute molécule au moins monofonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

Ce groupement peut se situer dans la chaîne élastomère principale linéaire. On dira alors que l'élastomère diénique est couplé ou encore fonctionnalisé en milieu de chaîne, par opposition à la position "en bout de chaîne" et bien que le groupement ne se situe pas précisément au milieu de la chaîne élastomère. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction de deux chaînes de l'élastomère vivant sur un agent de couplage, c'est à dire toute molécule au moins difonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

Ce groupement peut être central auquel n chaînes élastomères ($n > 2$) sont liées formant une structure en étoile. On dira alors que l'élastomère diénique est étoilé. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction de n chaînes de l'élastomère vivant sur un agent d'étoilage, c'est à dire toute molécule multifonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

L'homme du métier comprendra qu'une réaction de fonctionnalisation avec un agent comprenant plus d'une fonction réactive vis-à-vis de l'élastomère vivant, résulte en un mélange d'espèces fonctionnalisées en bout de chaîne et en milieu de chaîne, constituant les chaînes linéaires de l'élastomère fonctionnalisé, ainsi que le cas échéant d'espèces étoilées. Selon les conditions opératoires, principalement le rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation aux chaînes vivantes, certaines espèces sont majoritaires dans le mélange.

Selon l'invention, un composant essentiel de la composition de caoutchouc est l'élastomère diénique modifié tel que décrit ci-dessus.

Par élastomère diénique, doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes

(monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Plus particulièrement, par élastomère diénique, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

Selon certaines variantes, les élastomères diéniques contiennent de 95 % à 100 % en poids d'unités diéniques, et de 0 à 5 % en poids d'unités vinylaromatiques, par rapport au poids de l'élastomère.

Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 95 % à moins de 100 % en poids, de préférence de 96% à 99% en poids, d'unités diéniques, et de plus de 0 à 5 % en poids, de préférence de 1% à 4% en poids d'unités vinylaromatiques, par rapport au poids total du copolymère.

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

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

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

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

5 Convienent particulièrement à titre d'homopolymères du butadiène, les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 20%, particulièrement allant de 8 à 15%, de préférence de 10 à 15% et ayant un ratio molaire en cis-1,4 / trans-1,4 allant de 1 à 0,65.

10 Convienent particulièrement à titre de copolymère de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène ayant une teneur en styrène comprise entre 0% et 5% en poids et plus particulièrement allant de 1% à 4% en poids par rapport au poids du copolymère, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie
15 butadiénique comprise entre 4% et 20%, particulièrement allant de 8 à 15%, de préférence de 10 à 15%.

L'élastomère diénique peut avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées. Le copolymère peut être à blocs, statistique, séquencé, microséquencé, etc et être
20 préparé en dispersion ou en solution. Dans le cas d'un copolymère à base d'un diène et d'un vinyl aromatique, notamment contenant du butadiène et du styrène, préférentiellement les deux monomères sont répartis statistiquement.

La microstructure de ces élastomères peut être déterminée par
25 la présence ou non d'un agent polaire et les quantités d'agent polaire employées lors de l'étape de polymérisation anionique. Préférentiellement, lorsque l'élastomère diénique est à base d'un diène et de styrène, un agent polaire est utilisé lors de l'étape de polymérisation dans des quantités telles qu'il favorise la répartition
30 statistique du styrène le long des chaînes polymères tout en conservant le taux de liaisons -1,2 entre 4% et 20%, de préférence de 10 à 15%.

L'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne a) et l'élastomère diénique étoilé b) peuvent avoir avant fonctionnalisation et étoilage la même microstructure ou une microstructure différente.

De préférence, l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne a) et l'élastomère diénique étoilé b) ont avant fonctionnalisation et étoilage la même microstructure.

5 De préférence encore, l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne a) et l'élastomère diénique étoilé b) ont avant fonctionnalisation et étoilage la même microstructure et la même macrostructure.

10 Par élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne, soit l'élastomère a), on entend selon l'invention le mélange des espèces linéaires de l'élastomère fonctionnalisé, à savoir les chaînes linéaires fonctionnalisées en extrémité de chaîne et les chaînes linéaires fonctionnalisées en milieu de chaîne, ces dernières étant majoritaires dans ce mélange et représentent de préférence au moins 50% en poids du poids total de l'élastomère a),
15 plus préférentiellement encore au moins 80% en poids.

Selon un mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au moins 75% en poids, voire au moins 80% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne a).
20

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au plus 25% en poids, voire au plus 20% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).

25 Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au moins 5% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).

30 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré du fait d'un compromis mise en œuvre à cru / hystérèse / abrasion davantage amélioré tout en conservant intacte la résistance au fluage de l'élastomère, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au moins 75% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique linéaire

fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne a) et au plus 25% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b). Plus particulièrement alors, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au moins
5 5% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).

L'élastomère diénique étoilé b) est de préférence un élastomère diénique étoilé à base d'étain ou de silicium.

L'élastomère diénique étoilé b) est de préférence un élastomère
10 diénique étoilé à trois ou quatre branches.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, l'élastomère diénique étoilé b) est un élastomère étoilé à trois branches par un groupement comprenant un atome de silicium porteur ou non d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une
15 charge renforçante, l'atome de silicium étant lié directement à l'élastomère diénique. La substitution sur l'atome de silicium est avantageusement identique à celle de l'élastomère diénique a), car en découle ainsi l'utilisation d'un seul agent de fonctionnalisation.

Selon une variante de l'invention, l'élastomère diénique a) ne
20 comporte pas d'autre fonction que le groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, comprenant l'atome de silicium directement lié à la chaîne élastomérique.

Selon une autre variante de l'invention, l'élastomère diénique a)
25 comporte également une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante, cette fonction étant avantageusement portée par le silicium du groupe alcoxysilane, directement ou par l'intermédiaire d'un groupe espaceur. Ceci s'entend comme n'excluant pas le fait que le groupe alcoxysilane comprenant l'atome de silicium
30 directement lié à la chaîne élastomérique interagit de manière privilégiée avec la charge renforçante.

On entend par "groupe alcoxysilane interagissant de manière privilégiée avec la charge renforçante" ou "fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante", tout groupe alcoxysilane ou

fonction autre, préférentiellement amine, capable de former, au sein d'une composition de caoutchouc renforcée au moyen d'une charge, une liaison physique ou chimique avec ladite charge. Cette interaction peut s'établir par exemple par le biais de liaisons covalentes, hydrogène, ioniques et/ou électrostatiques entre ladite fonction et des fonctions présentes sur des charges.

Le radical alcoxy du groupe alcoxysilane peut être de formule $R'O-$, où R' représente un groupe 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.

A titre très préférentiel selon cette deuxième variante, l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine primaire, secondaire ou tertiaire. Cette variante de l'invention est particulièrement avantageuse du fait de l'amélioration des propriétés hystérétiques.

A 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 hétérocycle 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-.

De préférence, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction amine tertiaire, de préférence diéthylamine ou diméthylamine.

Selon une variante de l'invention, la fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante est directement liée à l'atome de silicium lui-même directement lié à l'élastomère diénique.

Selon une autre variante de l'invention, la fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante et l'atome de silicium lié à l'élastomère diénique sont reliés entre eux par un groupement espaceur
5 qui peut être un atome ou un groupe d'atomes. 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.
10 Le radical hydrocarboné peut éventuellement être substitué.

Selon une variante préférée de l'invention, le groupement espaceur est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C_1-C_{10} , plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique en C_1-C_5 , plus préférentiellement encore
15 le radical hydrocarboné divalent linéaire en C_3 .

Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent notamment la nature de la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante, la nature du groupement espaceur, la nature du groupe alcoxysilane et la nature de l'élastomère diénique sont combinables entre eux.
20

Selon des variantes avantageuses de l'invention, au moins une quelconque des caractéristiques suivantes est respectée et de préférence toutes :

- l'élastomère diénique étoilé b) est un élastomère étoilé à trois
25 branches par un groupement comprenant un atome de silicium porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante,

- l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
30

- le groupement espaceur est un radical hydrocarboné linéaire en C_1-C_5 , plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C_3 ,

- la fonction comprenant l'atome de silicium est un méthoxysilane ou éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,

5 - l'élastomère diénique est un polymère de butadiène, plus particulièrement un homopolymère de butadiène ou un copolymère butadiène-styrène,

10 - l'élastomère diénique modifié comprend au moins 75% en poids de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne a) et au plus 25% en poids de l'élastomère diénique étoilé b), par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié.

L'élastomère diénique modifié selon l'invention peut être obtenu par un procédé tel que décrit ci-après.

15 La première étape de ce procédé de préparation de l'élastomère diénique modifié est la polymérisation anionique d'au moins un monomère diène conjugué en présence d'un initiateur de polymérisation.

20 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.

25 Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une liaison carbone-lithium. De préférence, on utilisera un initiateur organolithien hydrocarboné ne comportant pas d'hétéroatome. Des composés représentatifs sont les organolithiens aliphatiques tels que l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc ... Conviennent également comme initiateurs organolithiens, ceux comportant une liaison amine-lithium. Des
30 composés représentatifs sont les amidures de lithium obtenus à partir d'une amine secondaire cyclique, telle que la pyrrolidine et l'hexaméthylèneimine.

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'isooctane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène.

5 La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu.

On effectue généralement la polymérisation à une température comprise entre 20 °C et 150 °C et de préférence voisine de 30 °C à 120 °C. On peut bien entendu également ajouter en fin de polymérisation un agent de transmétallation pour modifier la réactivité
10 de l'extrémité de chaîne vivante.

L'élastomère diénique vivant issu de la polymérisation est ensuite fonctionnalisé pour préparer l'élastomère diénique modifié selon l'invention.

Selon une première variante de préparation de l'élastomère diénique modifié selon l'invention, on mélange l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne a) et l'élastomère diénique étoilé b), dans les proportions appropriées.
15

L'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne a) peut être obtenu avantageusement par réaction du bout de chaîne vivant avec un agent de couplage susceptible d'introduire en milieu de chaîne un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur ou non d'une autre fonction, Le cas échéant lorsque l'autre fonction est une amine, la fonctionnalisation en milieu de chaîne de l'élastomère diénique a) peut
20 être obtenue notamment selon les modes opératoires décrits dans la demande de brevet WO2009133068A1.
25

L'élastomère diénique étoilé b) peut être obtenu de manière connue en soi par réaction du bout de chaîne vivant avec un agent d'étoilage, c'est à dire toute molécule multifonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.
30

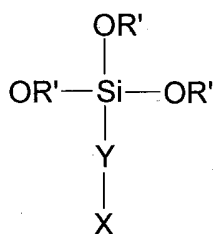
Le mélangeage des deux élastomères peut s'effectuer dans un solvant inerte par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique

comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène, qui peut être le même que le solvant de polymérisation. On effectuera alors le mélangeage à une température comprise entre 20°C et 120°C et de préférence voisine de 30°C à 110°C.

Selon une deuxième variante de préparation de l'élastomère diénique modifié selon l'invention, l'élastomère diénique vivant issu de l'étape de polymérisation est soumis à la réaction d'un agent d'étoilage et à celle d'un agent de couplage susceptible d'introduire en milieu de chaîne polymérique un groupe alcoxysilane, hydrolysable ou non, éventuellement porteur d'une autre fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc, le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium.

L'agent de couplage utilisable selon ces deux variantes de synthèse de l'invention est porteur d'une fonction alcoxysilane hydrolysable en fonction silanol ou encore d'une fonction alcoxysilane non hydrolysable, et éventuellement d'une fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante, les deux fonctions étant directement liées entre elles ou par l'intermédiaire d'un groupement espaceur. La fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire susceptible d'interagir avec une charge renforçante et le groupement espaceur sont tels que définis plus haut.

L'agent de couplage peut être représenté par la formule (I) suivante :



Formule (I)

30

dans laquelle,

- Y est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C₁-C₁₈, aromatique en C₆-C₁₈, de préférence un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C₁-C₁₀, plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique en C₁-C₅, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C₃.

- X est un atome d'hydrogène ou une fonction, préférentiellement amine primaire, protégée ou non, secondaire, protégée ou non, ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante,

- les radicaux R', substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₈, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement méthyle et éthyle.

La fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire susceptible d'interagir avec une charge renforçante est telle que définie plus haut.

Dans le cas de l'amine primaire, l'atome d'azote peut alors être substitué par deux groupements protecteurs, notamment deux radicaux trialkyl silyl, le groupement alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Dans le cas de l'amine secondaire, l'atome d'azote peut alors être substitué par un groupement protecteur, notamment un radical trialkyl silyl, le groupement alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle.

Dans le cas d'une amine tertiaire, l'atome d'azote peut alors être substitué par deux groupements, identiques ou différents, pouvant être un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les deux substituants de l'azote forment avec celui-ci un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

On peut citer par exemple à titre d'agent de couplage les alkyltrialcoxysilanes, les (N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes, les (N-alkylaminopropyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine

secondaire est protégée par un groupement trialkyl silyl et les (aminopropyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyl silyl.

Préférentiellement, l'agent de couplage peut être choisi parmi

- | | | | | |
|----|----|--|----|---------|
| 5 | 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- |
| 10 | | 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- |
| 15 | | dihexylaminopropyl)triméthoxysilane, | le | 3-(N,N- |
| | | dihexylaminopropyl)triéthoxysilane, | le | 3- |
| | | (hexaméthylèneaminopropyl)triméthoxysilane, | le | 3- |
| | | (hexaméthylèneaminopropyl)triéthoxysilane, | le | 3- |
| | | (morpholinopropyl)triméthoxysilane, | le | 3- |
| 20 | | (morpholinopropyl)triéthoxysilane, | le | 3- |
| | | (piperidinopropyl)triméthoxysilane, | le | 3- |
| | | (piperidinopropyl)triéthoxysilane. | | |
- Plus préférentiellement, l'agent de couplage est le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane.

Préférentiellement, l'agent de couplage peut être choisi parmi

- | | | | | |
|----|----|--|----|---------|
| 25 | 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- |
| 30 | | propyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane. | | Plus |
- préférentiellement, l'agent de couplage est le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane.

Préférentiellement, l'agent de couplage peut être choisi parmi

- le 3-(N,N-bis(triméthylsilyl)aminopropyl)triméthoxysilane et le 3-

(N,N-bis(triméthylsilyl)aminopropyl)triéthoxysilane. Plus
préférentiellement, l'agent de couplage est le 3-(N,N-
bis(triméthylsilyl)aminopropyl)triméthoxysilane.

5 Le rapport molaire entre l'agent de couplage et l'initiateur des
chaînes polymères vivantes varie de 0,30 à 0,80, préférentiellement de
0,40 à 0,65 et encore plus préférentiellement de 0,45 à 0,55.

Selon les deux variantes de préparation de l'élastomère
diénique modifié de l'invention, à titre préférentiel, les agents
d'étoilage sont des agents à base d'étain ou de silicium de
10 fonctionnalité supérieure à 2, et pouvant être représentés par les
formules $\text{SnR}_1\text{X}'_3$, SnHX'_3 , SnX'_4 , $\text{SiR}_1\text{X}'_3$, SiHX'_3 , SiX'_4 ,
 $\text{SiR}_1(\text{OR}'_1)_3$, $\text{Si}(\text{OR}'_1)_4$ avec R_1 et R'_1 étant indépendamment un
groupement alkyle, aralkyle ou vinyle possédant de 1 à 20 atomes de
carbone et X' un halogène.

15 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la
deuxième variante de préparation de l'élastomère diénique modifié
selon l'invention, l'agent de couplage et l'agent d'étoilage sont un
seul et même composé. Selon ce mode de réalisation avantageux, la
fonctionnalisation peut avantageusement s'effectuer en continu et
20 notamment selon les modes opératoires décrits dans la demande WO
2015018599 A1.

Selon un autre mode de réalisation de la deuxième variante de
préparation de l'élastomère diénique modifié selon l'invention, l'agent
de couplage et l'agent d'étoilage sont distincts. Selon ce mode de
25 réalisation particulier, la fonctionnalisation de l'élastomère diénique
vivant issu de l'étape de polymérisation peut s'effectuer à une
température variant de 20 à 120°C, en présence dans un premier temps
d'une quantité appropriée d'un agent d'étoilage pour étoiler au plus
30% en poids de l'élastomère diénique vivant. Puis, dans un deuxième
30 temps, on fonctionnalise les chaînes vivantes restantes de l'élastomère
diénique obtenu après la première étape par adjonction d'un agent de
couplage susceptible d'introduire en milieu de chaîne polymérique le
groupe alcoxysilane porteur ou non d'une fonction, préférentiellement
amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec

une charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc, et réaction avec cet agent.

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

Selon des variantes de l'invention, le procédé de synthèse peut comprendre une étape d'hydrolyse des fonctions alcoxysilanes hydrolysables, par adjonction d'un composé acide, basique ou neutre tel que décrit dans le document EP 2 266 819 A1. Les fonctions hydrolysables sont alors transformées en totalité ou en partie en fonction silanol. Au moins 50%, voire au moins 80% et jusqu'à 100% molaire des fonctions peuvent ainsi être hydrolysées.

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

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

L'élastomère diénique modifié conforme à l'invention présente une résistance au fluage satisfaisante, ce qui induit une bonne tenue lors du stockage et du transport de ce caoutchouc.

5 Il doit être entendu que la composition de caoutchouc peut comprendre un ou plusieurs de ces élastomères diéniques modifiés selon l'invention.

10 L'élastomère diénique modifié selon l'invention peut être, selon différentes variantes, utilisé seul dans la composition ou en coupage avec au moins un autre élastomère diénique conventionnel, qu'il soit étoilé, couplé, fonctionnalisé ou non. Préférentiellement, cet autre élastomère diénique utilisé dans l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les
15 copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).
20 On peut également envisager un coupage avec tout élastomère synthétique autre que diénique, voire avec tout polymère autre qu'élastomère, par exemple un polymère thermoplastique.

Lorsque l'élastomère conventionnel utilisé en coupage est du caoutchouc naturel et/ou un ou plusieurs polymères diéniques comme
25 par exemple les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères butadiène-styrène ou butadiène-styrène-isoprène, cet élastomère ou ces élastomères, modifiés ou non, peuvent alors être présents de 1 à 70 parties en poids pour 100 parties d'élastomère diénique modifié selon l'invention.

30 On notera que l'amélioration des propriétés de la composition selon l'invention sera d'autant plus élevée que la proportion du ou des élastomères différents des élastomères diéniques modifiés de l'invention dans cette composition sera réduite.

Ainsi, de préférence, la matrice élastomère comprend majoritairement en masse l'élastomère diénique modifié selon l'invention.

5 Plus préférentiellement, la matrice élastomère est uniquement constituée de l'élastomère diénique modifié selon l'invention.

La composition de caoutchouc de l'invention comprend, outre au moins une matrice élastomère telle que décrit ci-dessus, au moins une charge renforçante.

10 On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, par exemple du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.

15 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, utilisés individuellement ou sous forme de mélanges, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les bandes de roulement des pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les
20 noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375.

25 Comme charge inorganique renforçante, doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de
30 groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante 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, notamment entre 60 et 300 m²/g, encore plus préférentiellement entre 130 et 300 m²/g, voire entre 130 et 250 m²/g. On citera également les charges minérales du type alumineux, en particulier de l'alumine (Al₂O₃) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6 610 261 et US 6 747 087. Comme charges renforçantes conviennent également des charges renforçantes d'une autre nature, notamment du noir de carbone, dès lors que ces charges renforçantes seraient recouvertes d'une couche siliceuse, ou bien comporteraient à leur surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu, on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges renforçantes, en particulier de charges siliceuses hautement dispersibles telles que décrites précédemment.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou autre charge renforçante telle que silice) est compris entre 10 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, et encore plus préférentiellement entre 70 et 130 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées.

Selon une variante de l'invention, la charge renforçante est majoritairement autre que du noir de carbone, c'est-à-dire qu'elle comprend plus de 50% en poids du poids total de la charge renforçante, d'une ou de plusieurs charges autres que du noir de

carbone, notamment une charge inorganique renforçante telle que la silice, voire elle est exclusivement constituée d'une telle charge.

5 Selon cette variante, lorsque du noir de carbone est également présent, il peut être utilisé à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,5 et 20 pce, notamment de 1 à 10 pce).

Selon une autre variante de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant majoritairement du noir de carbone, et optionnellement de la silice ou une autre charge inorganique.

10 Lorsque la charge renforçante comprend une charge nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre, de manière classique, un agent susceptible d'assurer efficacement cette liaison. Lorsque la silice est présente dans
15 la composition à titre de charge renforçante, on peut utiliser comme agents de couplage des organosilanes, notamment des alkoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou encore des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

20 Un tel agent de couplage ne doit pas être confondu avec l'agent de couplage utilisé pour la synthèse de l'élastomère diénique modifié décrite précédemment.

Dans la composition selon l'invention, le taux d'agent de couplage est avantageusement inférieur à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Son taux est
25 préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce. La présence de l'agent de couplage dépend de celle de la charge inorganique renforçante. Son taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de cette charge; il est typiquement de l'ordre de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante autre que du
30 noir de carbone.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de

manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité de la composition, d'améliorer sa faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des
5 alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir des charges organiques renforçantes qui
10 peuvent remplacer tout ou partie des noirs de carbone ou des autres charges inorganiques renforçantes décrites plus haut. Comme exemples de charges organiques renforçantes, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-
15 2008/003434 et WO-A-2008/003435.

Selon l'invention, un autre composant essentiel de la composition de caoutchouc est la résine.

De manière connue de l'homme du métier, la dénomination "résine" est réservée dans la présente demande, par définition, à un
20 composé qui est d'une part solide à température ambiante (23°C) (par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile), d'autre part compatible (c'est-à-dire miscible au taux utilisé) avec la composition d'élastomère à laquelle il est destiné, de manière à agir comme un véritable agent diluant.

25 Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. 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
30 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). Elles peuvent être aliphatiques, 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).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la résine hydrocarbonée présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 20°C, notamment supérieure à 30°C ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 300g/mol, notamment de 400 à 1500 g/mol ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, notamment inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

Plus particulièrement, cette résine hydrocarbonée présente l'ensemble des caractéristiques ci-dessus.

La Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

A titres d'exemples de telles résines hydrocarbonées, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10), les résines d'homopolymère ou copolymère de coumarone, les esters de colophane et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus, on peut citer plus particulièrement celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ C9 aromatiques, les résines de

copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C5/ C9, et les mélanges de ces résines.

5 Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène. A titre de monomère C9 conviennent par exemple le styrène, le phénol, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, l'indène, tout
10 monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10).

Plus particulièrement, on peut citer encore les résines choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène,
15 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.

Toutes les résines ci-dessus sont bien connues de l'homme du
20 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" ou par Kolon sous dénomination "Hikorez" pour ce qui concerne les résines coupe C5/ styrène ou coupe
25 C5/ coupe C9, ou encore par la société Struktol sous dénomination "40 MS" ou "40 NS" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).

Le taux de résine hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement dans un domaine de 50 à 150 pce. En dessous de ces minima, la performance adhérence peut
30 s'avérer insuffisante, alors qu'au-delà des maxima préconisés, la mise en œuvre du matériau sera difficile par un niveau de collant trop important.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des charges non renforçantes, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des agents plastifiants liquides tels que des huiles, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

La composition est 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") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé de préparation d'une composition selon l'invention, comprend généralement :

(i) la réalisation, à une température maximale comprise entre 130 °C et 180 °C, d'un premier temps de travail thermo-mécanique des constituants de la composition comprenant l'élastomère diénique modifié selon l'invention et une charge renforçante, à l'exception d'un système de réticulation, puis

(ii) la réalisation, à une température inférieure à ladite température maximale dudit premier temps, d'un second temps de travail mécanique au cours duquel est incorporé ledit système de réticulation.

Ce procédé peut également comprendre, préalablement à la réalisation des étapes (i) et (ii) précitées, les étapes de la préparation de l'élastomère diénique modifié selon le procédé décrit plus haut.

5 L'invention a également pour objet un article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention, réticulable ou réticulée, ou constitué d'une telle composition.

10 La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisable comme produit semi-fini en caoutchouc destiné au pneumatique.

La composition de caoutchouc renforcée selon l'invention peut se présenter à l'état réticulé ou à l'état non réticulé, autrement dit réticulable.

15 En raison du compromis hystérèse / mise en œuvre à cru / abrasion amélioré tout en maintenant la résistance au fluage de l'élastomère qui caractérise une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention, on notera qu'une telle composition peut constituer tout produit semi-fini du pneumatique et tout particulièrement la bande
20 de roulement, diminuant notamment sa résistance au roulement et améliorant la résistance à l'usure.

L'invention a donc enfin pour objet un pneumatique comportant un article semi-fini selon l'invention, en particulier une bande de roulement.

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

Exemples

Mesures et tests utilisés

5

Chromatographie d'exclusion stérique

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

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE. Une courbe d'étalonnage reliant le logarithme de la masse molaire ($\log M$) au temps d'élution (t_e) est préalablement réalisée avec des étalons, et modélisée.

Pour les élastomères, il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans le solvant d'élution à une concentration d'environ 1 g.L⁻¹. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45µm avant injection.

L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est soit le tétrahydrofurane, soit le tétrahydrofurane + 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine, le débit de 1 mL.min⁻¹, la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 30 min. Un jeu de deux colonnes WATERS de dénomination commerciale "STYRAGEL HT6E" est utilisé. Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µL. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS

2410" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER".

5 Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée pour des SBR de microstructure suivante : 25% massique (par rapport à la masse du polymère) de motifs type styrène, 23% massique (par rapport à la partie butadiénique) de motifs type 1-2 et 50% massique (par rapport à la partie butadiénique) de motifs type 1-4 trans.

10 Pour la résine hydrocarbonée, la macrostructure (M_w , M_n , I_p et M_z) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sur la base des normes ISO 16014 (Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size exclusion chromatography), ASTM D5296 (Molecular Weight Averages and
15 molecular weight distribution of polystyrene by High performance size exclusion chromatography), et DIN 55672 (chromatographie d'exclusion stérique).

Pour ces mesures, l'échantillon de résine est solubilisé dans du tétrahydrofurane non antioxydé jusqu'à une concentration de 1,5 g/l.
20 La solution est filtrée avec un filtre téflon de porosité de 0,45 μm , en utilisant par exemple une seringue à usage unique montée d'un filtre. Un volume de 100 μl est injecté à travers un jeu de colonnes de chromatographie d'exclusion stérique. La phase mobile est éluée avec un débit de 1 ml/min. Les colonnes sont thermostatées dans un four à
25 35°C. La détection est assurée par un réfractomètre thermostaté à 35°C. La phase stationnaire des colonnes est à base d'un gel de polystyrène divinylbenzène à porosité maîtrisée. Les chaînes polymères sont séparées selon la taille qu'elles occupent quand elles sont solubilisées dans le solvant: plus elles occupent un volume
30 important, moins les pores des colonnes leur sont accessibles et plus leur temps d'élution est faible.

Les masses molaires moyennes calculées pour les résines sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée pour des étalons de polystyrène à distributions moléculaires étroites (indice de

polymolécularité, I_p , inférieur ou égal à 1,1). Le domaine de masses molaires de ces étalons s'étend de 160 à environ 70 000 g/mol. Ces étalons peuvent être rassemblés par « familles » de 4 ou 5 étalons ayant un incrément d'environ 0,55 en log de M entre chaque.

- 5 On peut utiliser des kits étalons certifiés (ISO 13885 et DIN 55672) comme par exemple les kits de vials de la société PSS (polymer standard service, référence PSS-pskitr11-3), ainsi qu'un PS étalon supplémentaire de $M_p = 162$ g/mol (Interchim, référence 178952). Ces kits se présentent sous la forme de 3 vials contenant chacun une
- 10 famille de polystyrène étalons dans des quantités adaptées :

Vial noir : $M_p = 1\ 220, 4\ 850, 15\ 500$ et $67\ 500$ g/mol.

Vial bleu : $M_p = 376, 3\ 470, 10\ 400, 46\ 000$ g/mol.

Vial jaune : $M_p = 266, 1\ 920, 7\ 200, 28\ 000$ g/mol.

PS162 : $M_p = 162$ g/mol

- 15 Le matériel utilisé pour la mesure de SEC est une chaîne de chromatographie en phase liquide par exemple la chaîne Alliance 2690 de WATERS comprenant une pompe, un dégazeur et un injecteur ; un réfractomètre différentiel (par exemple le réfractomètre 2410 de WATERS), un logiciel d'acquisition et de traitement des données, par
- 20 exemple le logiciel EMPOWER de WATERS, un four à colonnes, par exemple le WATERS « columns Heater Module » et 4 colonnes montées en série dans l'ordre suivant :

<i>Numéro</i>	<i>Marque</i>	<i>Domaine de masses molaires (g/mol)</i>	<i>Longueur (mm)</i>	<i>Diamètre interne (mm)</i>	<i>Taille des particules (μm)</i>	<i>Désignation commerciale</i>	<i>Références (à titre indicatif)</i>
Colonnes 1 et 2	Polymer Laboratories	200 - 400000	300	7,5	5	MIXED-D	PL1110-6504
Colonnes 3 et 4	Polymer Laboratories	200 - 30000	300	7,5	3	MIXED-E	PL1110-6300

- 25 De manière générale, pour le calcul des masses moyennes et de I_p , on définit sur le chromatogramme correspondant à l'injection de

l'échantillon les bornes d'intégration de l'élution du produit. On « découpe » le signal réfractométrique défini entre les 2 bornes d'intégration toutes les secondes. On relève pour chacune des "découpes élémentaires", le temps d'élution t_i et l'aire du signal du détecteur A_i .

On rappelle ici que : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids, et M_n masse moléculaire en nombre. On rappelle également que les masses M_w , M_n et M_z sont des masses moyennes calculées d'après les formules ci-dessous :

$$M_z = \frac{\sum A_i \cdot M_i^2}{\sum A_i \cdot M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum A_i}{\sum \frac{A_i}{M_i}}$$

$$M_w = \frac{\sum A_i \cdot M_i}{\sum A_i}$$

dans lesquelles A_i est l'amplitude du signal du détecteur réfractométrique correspondant à la masse M_i et au temps d'élution t_i .

Viscosité Mooney

Pour les polymères et les compositions de caoutchouc, les viscosités Mooney $ML_{(1+4)}100^\circ C$ sont mesurées selon la norme ASTM D-1646.

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 $100^\circ C$. 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).

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.

Calorimétrie différentielle

10

Les températures de transition vitreuse (T_g) des élastomères sont déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel ("differential scanning calorimeter"), selon la norme ASTM D3418 (1999).

15

Spectroscopie proche infrarouge (NIR)

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

20

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 ^{13}C . Le taux de styrène et la microstructure sont alors calculés à partir du spectre NIR d'un film d'élastomère d'environ 730 μm d'épaisseur. L'acquisition du spectre est réalisée en mode transmission entre 4000 et 6200 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre proche infrarouge à transformée de Fourier Bruker Tensor 37 équipé d'un détecteur InGaAs refroidi par effet Peltier.

35

Viscosité inhérente

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 :

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.

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

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,

t_0 : temps d'écoulement du toluène en seconde,

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

Cold-Flow (CF₍₁₊₆₎100°C)

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 °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.

Dans ce dispositif sont placés 40 ± 4 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 (± 5 g). L'ensemble est ensuite placé dans une étuve à $100 \pm 0,5$ °C.

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.

5 La mesure est ensuite poursuivie pendant 6 heures ± 5 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. Plus ce résultat est faible, plus l'élastomère résiste au fluage.

10

Détermination de la répartition des espèces d'un élastomère modifié.

15 La méthode employée est une méthode par modélisation déjà exposée dans la demande de brevet WO 2015/018599 A1 au nom des Demanderesses et décrite ci-après.

1- Exemple de détermination du rapport de constantes cinétiques (K) du modèle cinétique de fonctionnalisation en réacteur agité discontinu

20 **Détermination expérimentale du pourcentage massique des chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne, en milieu de chaîne et étoilées (3 branches) et du saut de viscosité en fonction du rapport molaire 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane/n-BuLi**

25 Dans onze bouteilles en verre (bouteilles steinie) de 250 mL sont introduits 91,6 mL (70,5 g) de méthylcyclohexane, 14,8 mL (9,65 g) de butadiène et 0,49 mL d'une solution de tetrahydrofurfuryl éther dans le méthylcyclohexane à $0,078 \text{ mol.L}^{-1}$. Après neutralisation des impuretés dans la solution à polymériser par addition de n-Butyllithium (n-BuLi),
30 1,90 mL de n-BuLi à $0,097 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le méthylcyclohexane sont ajoutés. La polymérisation est conduite à 60 °C.

Après 15 minutes, le taux de conversion en monomère atteint 95 %. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 140 °C, sous la pression réduite de 200 mmHg. Une bouteille témoin (bouteille n°1) est

stoppée avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité
 inhérente "initiale" est de 0,66 dL.g⁻¹. 0,88 mL d'une solution de 3-
 (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane à 0,1 mol.L⁻¹ dans le
 méthylcyclohexane sont ajoutés aux solutions de polymère vivant (0,48
 5 éq. molaire vs Li) contenues dans les bouteilles 2 à 9, 0,73 mL de cette
 même solution sont ajoutés dans la bouteille 10 (0,40 éq. molaire vs Li)
 et 1,83 mL de cette même solution sont ajoutés dans la bouteille 11 (1,0
 éq. molaire vs Li). Après 15 minutes de réaction à 60 °C, les solutions
 sont antioxydées par addition de 0,4 partie pour cent parties
 10 d'élastomère (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,2
 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de *N*-(1,3-diméthylbutyl)-*N*'-
 phényl-*p*-phénylènediamine. Les polymères ainsi traités sont séparés de
 leur solution par séchage à 60 °C sous pression réduite et courant
 d'azote pendant 12 heures.
 15 Les viscosités inhérentes "finales", les sauts de viscosité définis comme
 les rapports des viscosités inhérentes "finales" sur la viscosité inhérente
 "initiale" ainsi que les pourcentages massiques des chaînes désactivées
 (P), des chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne (PA), en milieu
 de chaîne (P₂A) et étoilées (P₃A) sont présentées dans le Tableau 1 ci-
 20 dessous.

Tableau 1 – Evolution de la répartition des espèces P+PA/P₂A/P₃A et du
 saut de viscosité en fonction du rapport molaire 3-(N,N-
 diméthylaminopropyl)triméthoxysilane/*n*-BuLi.

Bouteille	Rapport molaire 3-(N,N- diméthylaminopropyl)triméthoxysilane / Li	Saut de viscosité	P+PA/P ₂ A/P ₃ A (wt.%)
2	0,48		12/77/10

3	0,48		13/77/9
4	0,48		13/78/9
5	0,48		13/82/5
6	0,48		13/83/5
7	0,48		13/83/4
8	0,48		14/83/4
9	0,48	1,54	11/84/4
10	0,40	1,61	15/53/25
11	1,00	1,09	72/20/7

L'élastomère diénique vivant est fonctionnalisé selon le mécanisme réactionnel :

Réaction	Mécanisme
R1	$PLi + A \xrightarrow{k_1} PA$
R2	$PLi + PA \xrightarrow{k_2} P_2A$
R3	$PLi + P_2A \xrightarrow{k_3} P_3A$

où

- 5
- A représente l'agent de fonctionnalisation,
 - PLi représente une chaîne élastomère vivante,
 - PA représente l'élastomère fonctionnalisé en bout de chaîne,
 - P₂A représente l'élastomère couplé,
 - P₃A représente l'élastomère étoilé à trois branches, et
- 10
- k_i représente la constante cinétique de la réaction R_i,

s'effectuant selon la loi de vitesse suivante :

Réactions	Vitesse de réaction
R1	$V_1 = k_1[PLi][A]$
R2	$V_2 = k_2[PLi][PA]$
R3	$V_3 = k_3[PLi][P_2A]$

où

- k_1 , k_2 et k_3 sont les constantes cinétiques respectivement des réactions R1, R2 et R3 (exprimées en $(\text{m}^3/\text{mol}).\text{s}^{-1}$),
- $[PLi]$ est la concentration de chaînes vivantes (exprimée en mol/m^3),
- $[A]$ est la concentration en agent de modification A (exprimée en mol/m^3),
- $[PA]$ est la concentration en élastomère fonctionnalisé en bout de chaîne (exprimée en mol/m^3),
- $[P_2A]$ est la concentration en élastomère couplé (exprimée en mol/m^3),
- $[P_3A]$ est la concentration en élastomère étoilé à trois branches (exprimée en mol/m^3),

le rapport K des constantes cinétiques défini comme: $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_2}{k_3}$ étant supérieur à 1.

Le modèle cinétique de fonctionnalisation intégré, selon l'homme d'art, à un modèle de réacteur parfaitement agité discontinu (bibliographie : Villiermeaux, J; Génie de la réaction chimique; 1993) permet de déterminer la répartition des différentes espèces. De plus, les chaînes peuvent être désactivées (P) lors de l'étape de polymérisation ou/et fonctionnalisation. Ainsi, le produit final est un mélange d'élastomère

désactivé (P), élastomère fonctionnalisé bout de chaîne (PA), élastomère fonctionnalisé milieu de chaîne (P_2A) et élastomère étoilé (P_3A).

Pour les points expérimentaux du Tableau 1 ci-dessus, nous avons estimé la valeur de $K=10^{2\pm 1}$ selon la description du modèle de réacteur parfaitement agité discontinu, qui représente le réacteur utilisé pour ces expériences.

La Figure 1 représente la répartition des espèces P, PA, P_2A et P_3A en fonction du rapport molaire agent de fonctionnalisation/chaînes polymère vivantes (PLi) : simulé (lignes) et mesuré (points).

10 2- Exemple de détermination de la cinétique de fonctionnalisation en réacteur agité discontinu

Détermination expérimentale du pourcentage massique des chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne, en milieu de chaîne et étoilées (3 branches) en fonction du temps de couplage avec le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (~ 0,5 éq. mol vs Li)

Dans vingt-deux bouteilles en verre (bouteilles steinie) de 250 mL sont introduits 91,6 mL (70,5 g) de méthylcyclohexane, 14,8 mL (9,65 g) de butadiène et 0,49 mL d'une solution de tétrahydrofurfuryl éther dans le méthylcyclohexane à $0,078 \text{ mol.L}^{-1}$. Après neutralisation des impuretés dans la solution à polymériser par addition de n-Butyllithium (n-BuLi), 1,90 mL de n-BuLi à $0,097 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le méthylcyclohexane sont ajoutés. La polymérisation est conduite à 60°C .

Après 15 minutes, le taux de conversion en monomère atteint 95 %. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 140°C , sous la pression réduite de 200 mmHg. 0,88 mL d'une solution de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le méthylcyclohexane sont ajoutés aux solutions de polymère vivant (0,48 éq. molaire vs Li) contenues dans les vingt et une bouteilles restantes. Après 10 secondes (bouteilles 12, 13 et 14), 15 secondes (bouteilles 15,

- 16 et 17), 20 secondes (bouteilles 18, 19 et 20), 30 secondes (bouteilles 21 et 22), 2 minutes (bouteille 23) et 15 minutes (bouteilles 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 et 32) de réaction à 60 °C, les solutions sont antioxydées par addition de 0,4 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,2 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de *N*-(1,3-diméthylbutyl)-*N*'-phényl-p-phénylènediamine. Les polymères ainsi traités sont séparés de leur solution par séchage à 60 °C sous pression réduite et courant d'azote pendant 12 heures.
- 10 Les pourcentages massiques des chaînes désactivées (P), des chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne (PA), en milieu de chaîne (P₂A) et étoilées (P₃A) sont présentées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 – Evolution de la répartition des espèces P+PA/P₂A/P₃A en fonction du temps de réaction avec le 3-(*N,N*-diméthylaminopropyl)-triméthoxysilane.

Bouteille	Temps de réaction avec le 3-(<i>N,N</i> -diméthylaminopropyl)-triméthoxysilane	P+PA (wt.%)	P ₂ A (wt.%)	P ₃ A (wt.%)
12	10 s	23	76	1
13	10 s	23	76	1
14	10 s	22	77	1
15	15 s	19	79	1
16	15 s	20	79	1
17	15 s	19	79	1
18	20 s	18	81	1
19	20 s	17	81	1
20	20 s	18	81	1

21	30 s	16	82	2
22	30 s	14	83	2
23	2 min	11	86	2
24	15 min	12	77	10
25	15 min	13	77	9
26	15 min	13	78	9
27	15 min	13	82	5
28	15 min	13	83	4
29	15 min	13	83	4
30	15 min	14	83	4
31	15 min	11	84	4
32	15 min	9	88	3

En utilisant le même modèle cinétique de l'exemple précédent et la valeur de $K=10^{2\pm 1}$, la valeur de $k_1[PLi]$, dans le modèle cinétique, est estimée à $10^{4\pm 0.2}$. La Figure 2 compare les rendements simulés aux rendements mesurés en fonction du temps de réaction en réacteur discontinu parfaitement agité.

3- Exemple de détermination du rapport de constantes cinétiques (K) de fonctionnalisation en configuration continue

Dans une installation pilote de polymérisation continue, à la sortie du réacteur agité de polymérisation continu, supposé parfaitement agité, une quantité variable d'agent de fonctionnalisation est injectée afin de caractériser la section de fonctionnalisation continue. La section de fonctionnalisation est composée d'un mélangeur statique type kenics à 36 éléments de 4 L et d'un réacteur continu agité de volume 32,5 L,

supposé parfaitement agité. Le temps de séjour minimal dans les réacteurs agités est de 20 minutes.

5 Dans un réacteur agité continu de 32,5 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurfuryl
éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 2,85 kg.h⁻¹, débit massique styrène = 1,25 kg.h⁻¹, concentration
massique en monomère = 11 wt.%, 60 ppm tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante
10 afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée de ligne. À l'entrée du réacteur, 850 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomères sont introduits.

Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min. La température est maintenue à 90 °C.

15 Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie de réacteur, est de 92,6 %.

En sortie de réacteur de polymérisation, du 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane en solution dans le méthylcyclohexane est ajouté à la solution de polymère vivant en
20 différentes quantités (différents rapports molaires 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane / PLi) pour caractériser le procédé de fonctionnalisation. Cette solution est mélangée dans un mélangeur statique constitué de 36 éléments de mélangeage de type Kenics KMR puis traverse un tube vide, le temps de séjour total en tube
25 étant de 3 minutes (mélangeur statique + tube vide), et un réacteur agité continu de 32,5 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, de 40 minutes de temps de séjour. Les polymères sont ensuite 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.

Les polymères ainsi traités sont séparés de leur solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séchés sur un outil à cylindres à 100 °C.

Les sauts de viscosité inhérente (SV) mesurés sont présentés sur la Figure 3.

Le modèle cinétique de fonctionnalisation décrit ci-dessus est intégré, selon l'homme d'art, à un modèle de réacteur tubulaire (représentatif du mélangeur statique Kenics) suivi d'un réacteur parfaitement agité continu (représentatif du réacteur agité de fonctionnalisation) (bibliographie : Villermeaux, J; Génie de la réaction chimique; 1993) et permet de déterminer la répartition d'espèces PLi, P, PA, P₂A et P₃A.

Pour faire le lien entre la répartition des espèces PLi, P, PA, P₂A et P₃A calculée par le modèle cinétique de fonctionnalisation et le rapport expérimental de viscosités inhérentes avant et après fonctionnalisation (SV), le SV est calculé de manière théorique par l'équation ci-dessous :

$$SV = \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_{PiA} M_{w,PiA}^a g_i'}{M_{w,P}^a} \right)$$

Où,

w_{PiA} est la fraction massique des espèces P_iA, PLi, P ;

M_w est la masse moléculaire moyenne en poids ;

a est le paramètre de l'équation MHS (Mark Houwink Sakurada) et égal à 0,75

g_i' est une correction pour les polymères étoilés, par exemple :

$$g_i' = \left(\frac{3i-2}{i^2} \right)^b$$

où,

b est égal à 0,58 (Livre : Structure and Rheology of Molten Polymers)

En supposant que le temps de séjour est assez long pour être considéré
5 comme infini, on estime le rapport de constantes cinétiques K par
minimisation des écarts de SV expérimental et calculé. La valeur de K
est de $10^{1 \pm 1}$ comme représenté sur la Figure 3.

Le SV calculé est déterminé à partir de la répartition d'espèces
calculée par le modèle cinétique intégré aux modèles de réacteurs
10 tubulaire et parfaitement agité continu (Figure 4).

Propriétés dynamiques

15 Les propriétés dynamiques, et en particulier $\tan \delta$ max, sont
mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme
ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de
composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et
de 79 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en
20 cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les
conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D
1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de
0,1% à 50% crête-crête (cycle aller), puis de 50% à 0,1% crête-crête
(cycle retour). Le résultat plus particulièrement exploité est le facteur
25 de perte $\tan \delta$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de
 $\tan \delta$ observée, noté $\tan \delta$ max. Cette valeur est représentative de
l'hystérèse du matériau et dans le cas présent de la résistance au
roulement : plus la valeur de $\tan \delta$ max est faible, plus la résistance au
roulement est basse. Dans les exemples, les résultats des propriétés

dynamiques sont donnés en base 100. Plus ce nombre est élevé, plus l'hystérèse est élevée.

5 Abrasion

10 La mesure de perte de masse par abrasion est effectuée selon les indications de la norme NF ISO 4649, en utilisant un abrasimètre Zwick 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 10 N et pour une course de 40 m. La valeur mesurée est un volume de perte de substance (en mm³) après usure par abrasion ; plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion. Les résultats sont donnés en base 100 par rapport au témoin. Cette valeur est représentative dans le cas présent de la résistance à l'usure d'un pneu comprenant un tel matériau dans sa bande de roulement; plus la valeur est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion du matériau et donc également meilleure est la résistance à l'usure d'un pneu comprenant ce matériau dans sa bande de roulement.

15

20

Exemples de préparation d'élastomère

5 Préparation du polymère A : SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en milieu de chaîne – selon l'invention Tg -88°C

Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du
10 tétrahydrofurfuryl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 4,013 kg.h⁻¹, débit massique styrène = 0,122 kg.h⁻¹, concentration massique en monomère = 9,75 wt.%, 15 ppm tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés
15 protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée du premier réacteur A l'entrée du réacteur, 850 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 35 min. La température est maintenue à
20 95 °C.

A 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-
25 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. La viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 1,98 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC,
30 est de 90 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90.

En sortie du réacteur de polymérisation, 440 µmol pour 100 g de monomère de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (Agent de couplage et d'étoilage AdC) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (AdC/Li = 0,52).

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.

5 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.

La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,52 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,27.

La viscosité Mooney de ce polymère A est de 70.

La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 168 600 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,68.

15 La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 12,7 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 2,1 %.

La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 88 °C.

20 Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 0,52.

La répartition des espèces après fonctionnalisation est donnée avec la méthode de modélisation décrite ci-dessus : 86% de chaînes fonctionnelles dont 77% sont fonctionnelles en milieu de chaîne et 14% de chaînes non fonctionnelles étoilées.

25

Préparation du polymère B : BR fonctionnel aminoalcoxysilane en milieu de chaîne – selon l'invention Tg -91°C

30 Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène et du tétrahydrofurfuryl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 4,135 kg.h⁻¹, concentration massique en monomère = 9,75 wt.%, 15

ppm tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée du premier réacteur A l'entrée du réacteur, 850 μmol de n-BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 35 min. La température est maintenue à 95 °C.

A 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. La viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 1,97 dL.g-1. La masse molaire moyenne en nombre, M_n , déterminée par la technique de SEC, est de 88 000 g.mol-1 et l'indice de polymolécularité, I_p , est de 1,90.

En sortie du réacteur de polymérisation, 442 μmol pour 100 g de monomère de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (Agent de couplage et d'étoilage AdC) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant ($\text{AdC/Li} = 0,52$).

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.

La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,54 dL.g-1. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,27.

La viscosité Mooney de ce polymère B est de 69.

La masse molaire moyenne en nombre, M_n , déterminée par la technique de SEC, est de 170 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, I_p , est de 1,70.

5 La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 12,5 % par rapport aux unités butadiène.

La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 91 °C.

10 Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 0,60.

La répartition des espèces après fonctionnalisation est donnée avec la méthode de modélisation décrite ci-dessus : 86% de chaînes fonctionnelles dont 77% sont fonctionnelles en milieu de chaîne et 14% de chaînes non fonctionnelles étoilées.

15

Préparation du polymère C : SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en milieu de chaîne – comparatif Tg -49°C

20 Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurfuryl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 2,874 kg.h⁻¹, débit massique styrène = 1,204 kg.h⁻¹, concentration massique en monomère = 11 wt.%, 60 ppm

25 tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée du premier réacteur A l'entrée du réacteur, 870 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

30 Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min. La température est maintenue à 90 °C.

A 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. La viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 1,66 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 94 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90.

En sortie du réacteur de polymérisation, 452 µmol pour 100 g de monomère de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (Agent de couplage et d'étoilage AdC) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (AdC/Li = 0,52).

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.

La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,1 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,30.

La viscosité Mooney de ce polymère C est de 67.

La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 141 200 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,8.

La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 24,2 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 26,4 %.

La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 49 °C.

Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 0,9.

La répartition des espèces après fonctionnalisation est donnée avec la méthode de modélisation décrite ci-dessus : 86% de chaînes

fonctionnelles dont 77% sont fonctionnelles en milieu de chaîne et 14% de chaînes non fonctionnelles étoilées.

5 Préparation du polymère D : SBR fonctionnel
aminoalcoxysilane en milieu de chaîne – comparatif Tg -88°C

10 Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé
parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu
du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du
15 tétrahydrofurfuryl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit
massique butadiène = 4,013 kg.h-1, débit massique styrène = 0,122
kg.h-1, concentration massique en monomère = 9,75 wt.%, 15 ppm
tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est
15 introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés
protiques apportées par les différents constituants présents dans
l'entrée du premier réacteur A l'entrée du réacteur, 850 µmol de n-
BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

20 Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour
moyen dans le réacteur soit de 35 min. La température est maintenue à
95 °C.

25 A 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. La
viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 1,98 dL.g-1. La masse
30 molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC,
est de 90 000 g.mol-1 et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90.

En sortie du réacteur de polymérisation, 380 µmol pour 100 g
de monomère de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (Agent

de couplage et d'étoilage AdC) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant ($AdC/Li = 0,45$).

5 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.

10 La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,67 dL.g-1. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,35.

La viscosité Mooney de ce polymère D est de 77.

15 La masse molaire moyenne en nombre, M_n , déterminée par la technique de SEC, est de 165 000 g.mol-1 et l'indice de polymolécularité, I_p , est de 1,70.

La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 12,7 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 2,1 %.

20 La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 88 °C.

Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 0,20.

25 La répartition des espèces après fonctionnalisation est donnée avec la méthode de modélisation décrite ci-dessus : 67% de chaînes fonctionnelles en milieu de chaîne et 33% de chaînes non fonctionnelles étoilées.

30 Préparation du polymère E : SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en milieu de chaîne – selon l'invention Tg -88°C

Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du

tétrahydrofurfuryl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 4,013 kg.h⁻¹, débit massique styrène = 0,122 kg.h⁻¹, concentration massique en monomère = 9,75 wt.%, 15 ppm tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée du premier réacteur A l'entrée du réacteur, 850 μ mol de n-BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 35 min. La température est maintenue à 95 °C.

A 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. La viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 1,98 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 90 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90.

En sortie du réacteur de polymérisation, 425 μ mol pour 100 g de monomère de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (Agent de couplage et d'étoilage AdC) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (AdC/Li = 0,50).

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.

La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,54 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,30.

La viscosité Mooney de ce polymère E est de 71.

5 La masse molaire moyenne en nombre, M_n , déterminée par la technique de SEC, est de 165 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, I_p , est de 1,70.

La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 12,7 % par rapport aux 10 unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 2,1 %.

La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 88 °C.

Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 0,27.

15 La répartition des espèces après fonctionnalisation est donnée avec la méthode de modélisation décrite ci-dessus : 83% de chaînes fonctionnelles dont 76% sont fonctionnelles en milieu de chaîne et 18% de chaînes non fonctionnelles étoilées.

20 Compositions de caoutchouc :

Les élastomères A à E ont été utilisés pour la préparation de compositions de caoutchouc de type bande de roulement, comprenant 25 chacune de la silice à titre de charge renforçante.

Chacune des compositions suivantes est réalisée, dans un premier temps, par un travail thermo-mécanique, puis, dans un second temps de finition, par un travail mécanique.

30 On introduit successivement, dans un mélangeur interne de laboratoire de type 'Banbury', dont la capacité est de 400 cm³, qui est rempli à 70% et dont la température initiale est d'environ 90°C, l'élastomère, les deux tiers de la silice, le noir, l'agent de couplage et l'huile, puis, environ une minute plus tard, le reste de la charge

renforçante, la résine, l'antioxydant, l'acide stéarique et la cire anti-ozone, puis, environ deux minutes plus tard le monoxyde de zinc.

On conduit l'étape de travail thermo-mécanique pendant 4 à 5 minutes, jusqu'à une température maximale de tombée de 160°C environ.

Le premier temps précité de travail thermo-mécanique est ainsi réalisé, étant précisé que la vitesse moyenne des palettes lors de ce premier temps est de 50 t/min.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis, dans un mélangeur externe (homo-finiisseur), on ajoute le soufre et l'accélérateur à 30°C, en mélangeant encore le tout pendant une durée de 3 à 4 minutes (second temps précité de travail mécanique).

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

La réticulation est effectuée à 150°C pendant 40 min.

Chacune des compositions présente la formulation suivante (exprimée en pce : parties pour cent parties d'élastomère) :

Ingrédients	Composition A conforme	Composition B conforme	Composition C non conforme	Composition D non- conforme	Composition E conforme
Polymère A	100				
Polymère B		100			
Polymère C			100		
Polymère D				100	
Polymère E					100
Silice	120	120	120	120	120
Noir de carbone	4	4	4	4	4
huile	12	12	12	12	12
Résine	73	73	73	73	73
Agent de couplage	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
Acide stéarique	3	3	3	3	3
Oxyde de Zinc	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Soufre soluble	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Accélérateur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Antioxydant	3	3	3	3	3

Silice Z1165 MP de Solvay, surface BET de environ 160m²/g
Noir de carbone grade ASTM N234 de la société Cabot

Corporation

Huile lubrirob Tod 1880 de la société Novance

5 *Résine ECR-373 de la société ExxonMobil*

Agent de couplage TESPT, Si69 de la société Degussa

Accélérateur Santocure CBS de la société Flexsys

Antioxydant 6-paraphenylènediamine (6PPD) de la société

Flexsys

10

Résultats:

Compositions	A	B	C non conforme	D non conforme	E
Hystérèse tan delta max 23°C	75	75	100	78	75
Perte par abrasion	65	64	100	65	65

15 Les exemples ci-dessus montrent que l'utilisation du polymère selon l'invention permet une amélioration significative de l'usure, et une amélioration de la résistance au roulement, en atteignant un bon niveau de résistance au fluage du polymère.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçant, d'une résine plastifiante et d'une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère diénique modifié composé de:

5 a) au moins 70% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur ou non d'une autre
10 fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium,

b) plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé,
15 la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 50 à 80, et sa température de transition vitreuse (Tg) variant de -100°C à -80°C, de préférence de -95°C à -80°C.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que
20 dans la matrice élastomère, l'élastomère diénique modifié comprend

a) au moins 75% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane,

25 b) au plus 25% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'élastomère a), l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane, est
30 constitué d'au moins 80% en poids par rapport au poids total de l'élastomère a), de chaînes linéaires fonctionnalisées en milieu de chaîne.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élastomère diénique étoilé b) est un élastomère étoilé à base d'étain ou de silicium.

5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élastomère diénique étoilé b) est un élastomère étoilé à trois branches par un groupement comprenant un atome de silicium porteur ou non d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante.

10 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'autre fonction de l'élastomère diénique a) est une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire.

15 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la fonction amine tertiaire est la diéthylamine ou la diméthylamine.

20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante et l'atome de silicium lié à l'élastomère sont reliés entre eux par un groupement espaceur défini comme étant 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} , ledit groupement
25 espaceur contenant éventuellement un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.

30 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le groupement espaceur est un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique en C_1-C_5 , préférentiellement le radical linéaire aliphatique en C_3 .

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le groupe alcoxysilane de

l'élastomère diénique a) est un groupe méthoxysilane ou éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol.

5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élastomère diénique modifié comprend au plus 20% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élastomère diénique modifié est un homopolymère de butadiène ayant un ratio molaire en liaisons cis-1,4 /liaisons trans-1,4 allant de 1 à 0,65 et présentant un taux molaire d'unité vinylique par rapport à la portion diénique allant de 8 à 15%, de préférence allant de 10 à 15%.

15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'élastomère diénique modifié est un copolymère de butadiène et d'un monomère vinylaromatique, de préférence le styrène, présentant un taux d'unité vinylaromatique
20 compris entre 0 et 5% en poids et particulièrement allant de 1% à 4% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique, ainsi qu'un taux molaire d'unité vinylique par rapport à la portion diénique allant de 8 à 15%, de préférence allant de 10 à 15%.

25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les élastomères diéniques a) et b) ont avant fonctionnalisation et étoilage la même microstructure et la même macrostructure.

30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce l'élastomère diénique modifié présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes et de préférence toutes :

- 5 - l'élastomère diénique étoilé b) est un élastomère étoilé à trois branches par un groupement comprenant un atome de silicium porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante, l'atome de silicium étant lié directement à l'élastomère diénique,
- l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
- 10 - le groupement espaceur est un radical hydrocarboné linéaire en C₁-C₅, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C₃,
- la fonction comprenant l'atome de silicium est un méthoxysilane ou éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,
- 15 - l'élastomère diénique est un polymère de butadiène, plus particulièrement un homopolymère de butadiène ou un copolymère butadiène-styrène,
- l'élastomère diénique comprend au moins 75% en poids de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne a) et au plus 25% en poids de l'élastomère diénique étoilé b), par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié
- 20

25 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les charges renforçantes comprennent plus de 50% en poids de charge inorganique renforçante.

30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge inorganique renforçant est une silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux entre 130 et 300 m²/g, voire entre 130 et 250 m²/g.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les résines plastifiantes

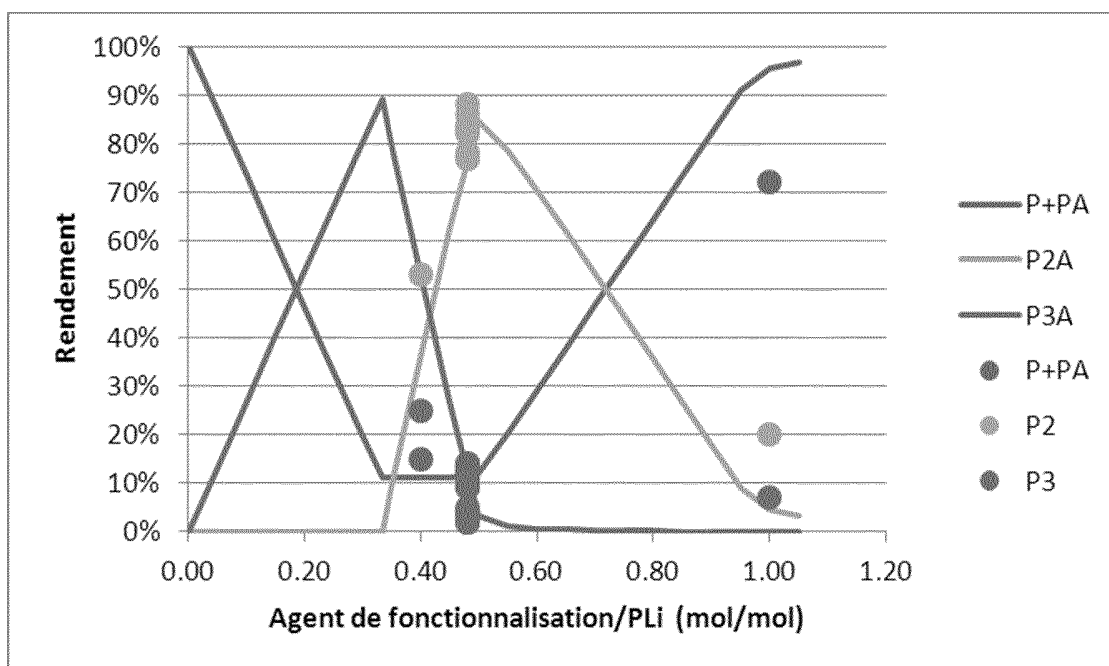
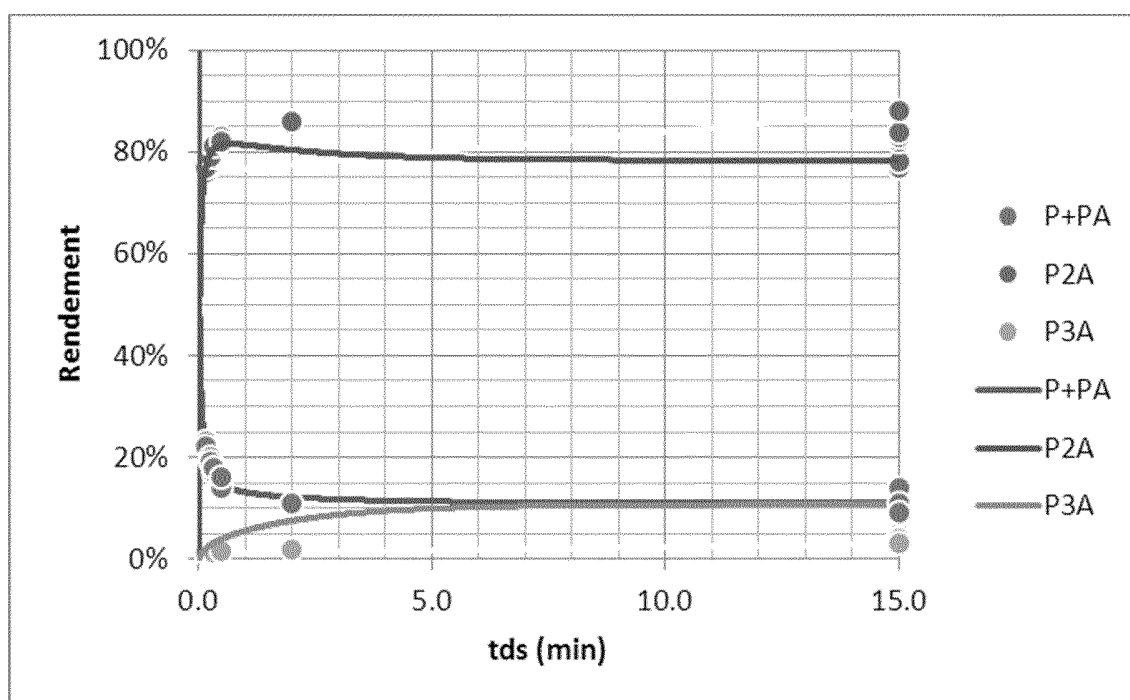
présentent au moins une quelconque des caractéristiques suivantes, de préférence toutes :

- une Tg supérieure à 20°C, notamment supérieure à 30°C ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 300g/mol, notamment de 400 à 1500 g/mol ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, notamment inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

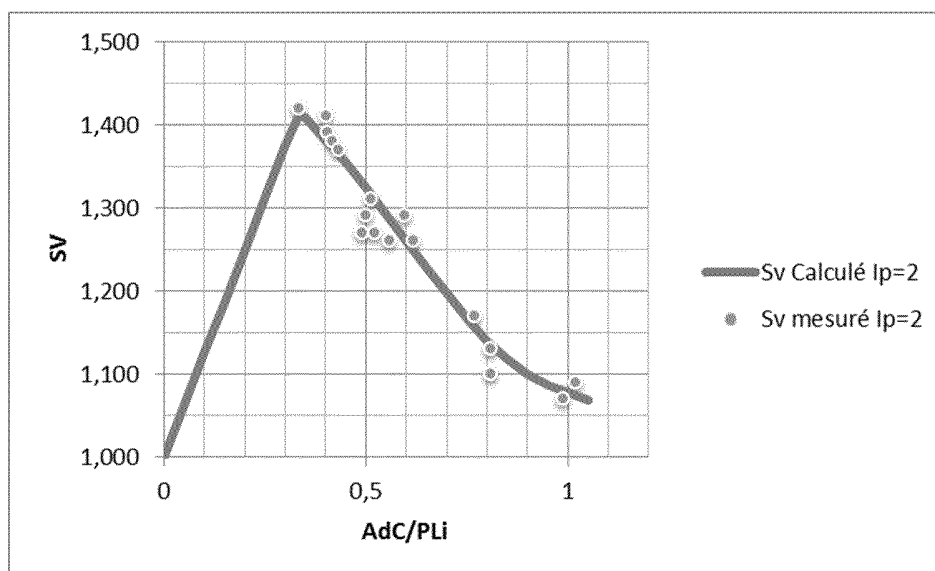
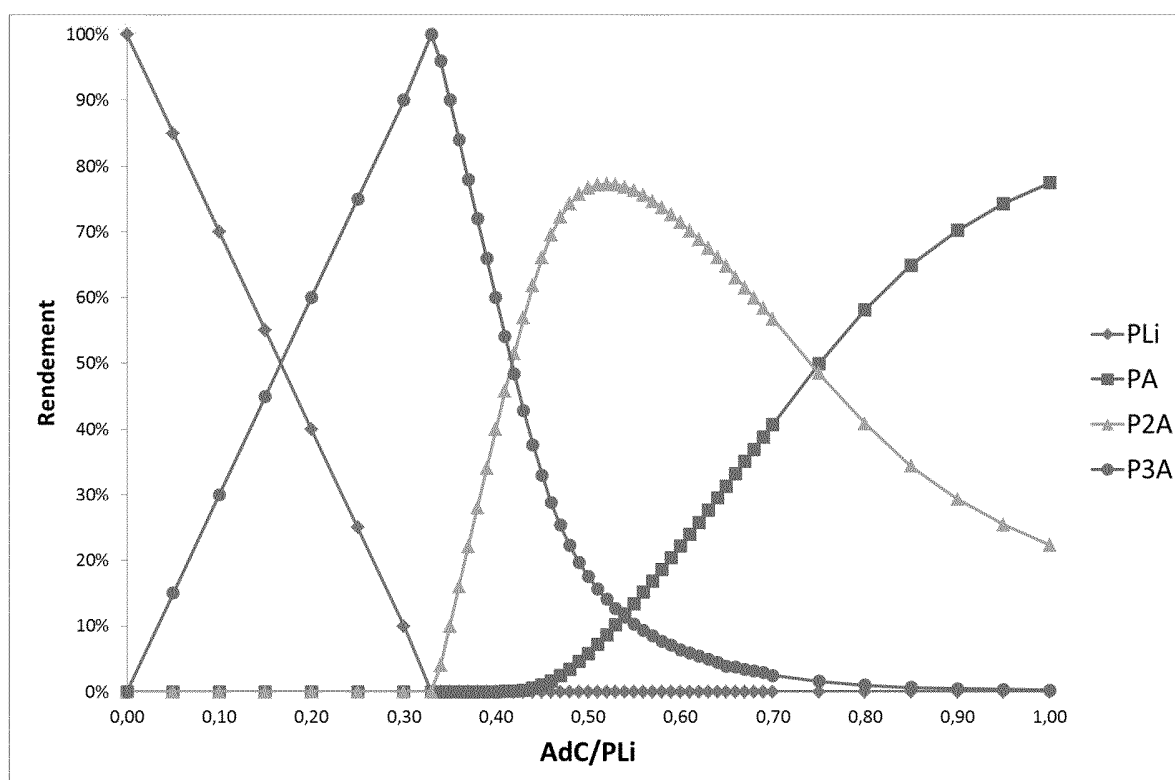
10 19. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

15 20. Pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte un article semi-fini tel que défini dans la revendication 19.

1/2

Fig. 1**Fig. 2**

2/2

Fig. 3**Fig. 4**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 818246
FR 1559594

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2015/018599 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 février 2015 (2015-02-12) * exemples 1-2 * * tableaux 3-4 * -----	1-20	C08C19/25 C08L15/00 B60C1/00 C08K3/04 C08K3/36 C08F36/04 C08F36/00 C08C19/44 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B60C C08C C08L C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 mai 2016		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1559594 FA 818246**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-05-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015018599 A1	12-02-2015	EP 3030587 A1	15-06-2016
		FR 3009556 A1	13-02-2015
		KR 20160042043 A	18-04-2016
		WO 2015018599 A1	12-02-2015
