

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/001685 A1

(43) Date de la publication internationale
5 janvier 2017 (05.01.2017)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) *C08C 19/20* (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/065595
- (22) Date de dépôt international :
1 juillet 2016 (01.07.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1556251 2 juillet 2015 (02.07.2015) FR
- (71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 cours Sablon, 63000 Clermont Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : **DIRE, Charlotte**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **VAULTIER, Florent**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-ferrand Cedex 09 (FR).
- (74) Mandataire : **CASALONGA**; Casalonga & Associates, 8 Avenue Percier, 75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : MODIFIED DIENE ELASTOMER OF REDUCED POLYDISPERSITY INDEX, AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) Titre : ELASTOMÈRE DIÉNIQUE MODIFIÉ À IP RÉDUIT ET COMPOSITION DE CAOUTCHOUC LE CONTENANT

(57) Abstract : The invention relates to a modified diene elastomer comprising, relative to the total weight of the modified diene elastomer: a) at least 70 wt.-% of a linear diene elastomer functionalised mainly at one chain end by an alcoxysilane group, optionally partially or fully hydrolysed to silanol, the alcoxysilane group bearing another function that can interact with a reinforcing filler selected from among isocyanates, imines, cyano compounds, thiols, carboxylates, epoxides, and primary and secondary phosphines, the alcoxysilane group being connected to the diene elastomer by means of the silicon atom, said functionalised diene elastomer having a pre-functionalisation polydispersity index of less than or equal to 1.6; and b) more than 0 and up to 30 wt.-% of a star-shaped diene elastomer having a pre-star-formation polydispersity index of less than or equal to 1.6, the mooney viscosity of the modified diene elastomer varying between 30 and 80.

(57) Abrégé : L'invention concerne 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 une extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante choisie parmi les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, secondaires ou, le groupe alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé présentant un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6, 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 et présentant un indice de polymolécularité avant étoilage inférieur ou égal à 1,6, la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 30 à 80.



WO 2017/001685 A1

**Elastomère diénique modifié à Ip réduit et composition de
caoutchouc le contenant**

5

L'invention se rapporte à un élastomère diénique modifié comprenant au moins 70% en poids d'un élastomère diénique linéaire spécifique fonctionnalisé majoritairement en extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé, porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc, et au plus 30% en poids d'un élastomère diénique étoilé spécifique, la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 30 à 80.

15

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.

20

La réduction de l'hystérèse des mélanges est un objectif permanent qui doit toutefois se faire en conservant intacte l'aptitude à la mise en œuvre à cru des mélanges, tout en maintenant la résistance au fluage des élastomères.

25

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

30

bonne interaction entre le polymère ainsi modifié et la charge, qu'il s'agisse du noir de carbone ou d'une autre charge renforçante.

5 Dans le cadre des mélanges contenant une charge inorganique renforçante de type silicieuse, il a été proposé d'utiliser des copolymères diéniques fonctionnalisés par des dérivés alcoxysilanes.

10 A titre d'illustration de cet art antérieur, on peut par exemple citer le brevet américain US-A-5 066 721 qui décrit une composition de caoutchouc comprenant un polymère diénique fonctionnalisé par un alcoxysilane ayant au moins un reste alcoxyle non hydrolysable en mélange avec de la silice. On peut également citer la demande de brevet EP A 0 299 074 qui décrit des polymères fonctionnalisés comportant des fonctions alcoxysilanes en bout de chaîne. Ces polymères fonctionnalisés ont été décrits dans l'art antérieur comme efficaces pour réduire l'hystérèse et améliorer la tenue à l'abrasion, 15 cependant leurs propriétés restent insuffisantes pour permettre la mise en œuvre de ces polymères dans des compositions destinées à constituer des bandes de roulement de pneumatiques.

20 Il a également été proposé de combiner la fonctionnalisation par des fonctions alcoxysilanes à la fonctionnalisation par d'autres fonctions, notamment des fonctions thiols.

Ainsi, le brevet WO2009148932A1 revendique la fonctionnalisation avec des composés de formule générale $(RO)_xR_ySi-R'-S-SiR_3$ avec Si un atome de silicium, S un atome de soufre et O un atome d'oxygène, x un nombre entier égal à 1, 2 ou 3 et y un nombre 25 entier égal à 0, 1 ou 2 et tels que $x + y = 3$, R identiques ou différents étant des groupements alkyl en C_1-C_{16} , et R' un groupement aryl, alkyl aryl ou alkyl en C_1-C_{16} . Ces polymères sont efficaces pour réduire l'hystérèse par diminution de la dissipation d'énergie liée aux bouts de chaînes libres via réaction du groupement fonctionnel présent en 30 extrémité de chaîne avec la charge renforçante ou avec les doubles liaisons carbone-carbone présentes sur le squelette du ou des élastomère(s) présent(s) dans la composition de caoutchouc. Dans le brevet WO2009148932A1, il est proposé d'ajouter aux espèces linéaires fonctionnalisées en extrémité de chaîne décrites

précédemment, des espèces couplées/étoilées à l'aide de composés de formule générale $(R^1O)_3Si-R^4-S-SiR^3_3$ avec Si un atome de silicium, S un atome de soufre et O un atome d'oxygène, R^1 et R^3 identiques ou différents étant des groupements alkyl en C_1-C_{16} , aryl en C_6-C_{16} ou aralkyl en C_7-C_{16} et R^4 étant un groupement alkyl en C_1-C_{100} , aryl en C_6-C_{100} ou aralkyl en C_7-C_{100} .

Enfin, dans le brevet WO2013139378A1, il est proposé de synthétiser ces polymères fonctionnalisés par des composés du type thioalcoxysilane selon un procédé de polymérisation continu afin d'améliorer la mise en œuvre industrielle, et en particulier améliorer la mise en œuvre à cru des compositions de caoutchouc.

Il est 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.

Le problème technique que se propose de résoudre l'invention est d'améliorer encore le compromis de propriétés hystérèse et mise en œuvre d'une composition de caoutchouc en vue d'une application en pneumatique, sans pénaliser sa fabrication ou les propriétés de l'élastomère contenu dans cette composition, notamment sa résistance au fluage.

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 comprenant au moins 70% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir

avec une charge renforçante choisie parmi les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires, le groupe alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé présentant un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6, et de plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé et présentant une distribution de masse moléculaire étroite avant étoilage, la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 30 à 80, confère aux compositions de caoutchouc le contenant une amélioration du compromis mise en œuvre à cru / hystérèse tout en conservant intacte la résistance au fluage de l'élastomère.

L'invention a donc pour objet 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 une extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante choisie parmi les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires, le groupe alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé présentant un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6,

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 et présentant un indice de polymolécularité avant étoilage inférieur ou égal à 1,6,

la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 30 à 80.

L'invention a encore pour objet une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçante et d'une matrice élastomère comprenant au moins ledit élastomère diénique modifié.

5 Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. 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
10 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
15 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
20 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
25 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 demande, les fonctions protégeables telles que
30 par exemple les phosphines primaires et secondaires, les thiols, peuvent être protégées ou partiellement ou totalement déprotégées.

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. 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
5 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
10 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 d'un élastomère vivant sur un agent de couplage, c'est à dire toute molécule au moins difonctionnelle, la
15 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
20 obtenu par réaction d'un 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
25 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,
30 principalement le rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation aux chaînes vivantes, certaines espèces sont majoritaires dans le mélange.

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

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

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

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

20 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).
25 Parmi ces copolymères, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) sont particulièrement préférés.

30 L'élastomère diénique peut avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées. L'élastomère peut être à blocs, statistique, séquencé, microséquencé, etc ... et être

préparé en dispersion ou en solution. Lorsqu'il s'agit d'une polymérisation anionique, la microstructure de ces élastomères peut être déterminée par la présence ou non d'un agent polaire et les quantités d'agent polaire employées.

5 Par indice de polymolécularité, on entend au sens de l'invention le rapport masse moléculaire moyenne en poids/masse moléculaire moyenne en nombre. Les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique.

10 Par élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité 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 une extrémité de chaîne et les chaînes linéaires fonctionnalisées en milieu
15 de chaîne, les premières étant majoritaires en poids dans ce mélange et représentent de préférence au moins 50%, voire 70% en poids de ce mélange.

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

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

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au moins 80% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé
30 majoritairement en une extrémité de chaîne a) et au plus 20% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).

Selon l'invention, l'élastomère diénique a) comporte, outre la fonction comprenant l'atome de silicium directement lié à la chaîne élastomérique (c'est-à-dire le groupe alcoxysilane), 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. Cette variante s'entend comme n'excluant pas le fait que le groupe alcoxysilane comprenant l'atome de silicium 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 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.

Selon des variantes de l'invention, le groupe alcoxysilane peut comporter deux radicaux alcoxy.

Selon d'autres variantes, le groupe alcoxysilane peut comporter un seul radical alcoxy et un radical alkyle.

Selon ces dernières variantes, le radical alkyle du groupe alcoxysilane est de préférence un radical linéaire ou ramifié, en C_1-C_{10} , de préférence en C_1-C_4 , de préférence encore un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation, le groupe alcoxysilane est un groupe méthoxysilane ou éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol.

Comme expliqué précédemment, l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est choisie parmi les

isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires.

A titre de fonction imine, on peut citer les cétimines. Par exemple, conviennent les groupements (1,3-diméthylbutylidène)amino-,
5 (éthylidène)amino-, (1-méthylpropylidène)amino-, (4-N,N-diméthylaminobenzylidène)amino-, (cyclohexylidène)amino-, dihydroimidazole et imidazole. A titre de fonction thiol, on peut citer les fonctions thiol non protégées ou protégées telles que les trialkylsilylmercapto, le groupement alkyl sur le silicium lié à l'atome
10 de soufre étant le groupement méthyl ou tert-butyl.

A titre de fonction carboxylate, on peut citer les acrylates ou les méthacrylates. Une telle fonction est de préférence un méthacrylate.

A titre de fonction époxyde, on peut citer les groupements
15 époxy ou glycidyloxy.

A titre de fonction phosphine secondaire ou tertiaire, on peut citer les phosphines substituées par des radicaux alkyle en C₁-C₁₀, de préférence alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors la diphénylphosphine. Par exemple, conviennent les
20 groupements méthylphosphino-, diméthylphosphino-, éthylphosphino-, diéthylphosphino, éthylméthylphosphino- et diphénylphosphino-.

Selon une variante de l'invention, l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est directement liée à l'atome de silicium lui-même directement lié à l'élastomère diénique.

25 Selon une autre variante de l'invention, l'autre fonction 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 qui peut être un atome ou un groupe d'atomes. Le groupement espaceur peut être un radical hydrocarboné divalent,
30 linéaire ou ramifié, aliphatique en C₁-C₁₈, saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C₆-C₁₈ et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. 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 C₁-C₁₀, plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique en C₁-C₅, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné divalent linéaire en C₂ ou C₃.

Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent notamment la nature de l'autre 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.

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

- la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction thiol, plus particulièrement un groupement trialkylsilylmercapto, le groupement alkyl sur le silicium lié à l'atome de soufre étant le groupement méthyl ou tert-butyl,

- le groupement espaceur est un radical hydrocarboné linéaire en C₁-C₅, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C₂ ou C₃,

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

- l'élastomère diénique est un copolymère butadiène-styrène.

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 diénique étoilé à trois ou quatre branches.

L'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité 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 une extrémité de chaîne a) et l'élastomère diénique

étoilé b) ont avant fonctionnalisation et étoilage la même microstructure.

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

Selon un mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique fonctionnalisé a) présente un indice de polymolécularité avant
10 fonctionnalisation variant de 1,2 à 1,6 et l'élastomère diénique étoilé b) présente un indice de polymolécularité avant étoilage variant de 1,2 à 1,6.

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

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

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

Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une liaison carbone-lithium. De préférence, on utilisera un
25 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 ...

La polymérisation est de préférence effectuée en présence d'un solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure
30 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.

La polymérisation peut être effectuée de manière connue en soi et notamment en continu. La polymérisation en continu peut être

effectuée de manière connue dans un ou plusieurs réacteurs supposés parfaitement agités par l'homme de l'art. Dans le cas de la polymérisation dans plusieurs réacteurs, le nombre de réacteurs varie en général de 2 à 15 et de préférence de 2 à 9.

5 On effectue généralement la polymérisation à une température variant de 20 °C à 150 °C et de préférence de 30 °C à 120 °C.

Selon une mise en œuvre du procédé en continu, la polymérisation peut être avantageusement réalisée dans plusieurs réacteurs en contrôlant et en équilibrant la conversion dans chaque réacteur. Par exemple, le maintien dans chaque réacteur d'un taux de conversion individuel dans un domaine de valeurs qui dépend du taux de conversion individuel théorique, calculé à partir du taux de conversion global en sortie de polymérisation divisé par le nombre de réacteurs, peut contribuer à l'obtention d'un indice de polymolécularité réduit d'au plus 1,6. De préférence alors, le taux de conversion individuel peut varier de plus ou moins 20% de la conversion globale par rapport à cette valeur théorique.

10 Il est connu que le contrôle de la conversion dans chaque réacteur est notamment assuré par la température, le temps de séjour, la quantité d'agent polaire et la quantité de monomère entrant dans chaque réacteur.

L'équilibrage des conversions dans chaque réacteur, tel qu'indiqué précédemment, permet de minimiser l'indice de polymolécularité.

25 Selon une mise en œuvre du procédé en continu, la polymérisation dans plusieurs réacteurs en série peut être avantageusement effectuée en réalisant une rampe de température dans le domaine de températures indiqué plus haut, de sorte que la température dans chaque réacteur est supérieure ou égale à la température du réacteur qui le précède immédiatement, la température du dernier réacteur étant strictement supérieure à la température du premier réacteur.

30 Selon une mise en œuvre du procédé en continu, la polymérisation dans plusieurs réacteurs en série peut également être

avantageusement effectuée avec des injections complémentaires de solvants et/ou de monomères dans au moins un autre réacteur que le premier. Ces monomères et/ou solvants sont alors épurés de sorte que la proportion du nombre de chaînes mortes dans le flux en sortie du
5 dernier réacteur de polymérisation est inférieure à 30%, de préférence inférieure à 10%, du nombre de chaînes vivantes initiées dans le premier réacteur. On entend par chaînes mortes, les chaînes de polymères dont la propagation a été stoppée par réaction avec des impuretés et qui ne sont plus réactives en sorties de polymérisation.

10 Ces mises en œuvre du procédé de polymérisation en continu dans plusieurs réacteurs sont combinables entre elles.

On peut bien entendu également ajouter en fin de polymérisation un agent de transmétallation pour modifier la réactivité de l'extrémité de chaîne vivante.

15 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
20 linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a) et l'élastomère diénique étoilé b), dans les proportions appropriées.

L'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a) peut être obtenu par réaction de
25 l'élastomère diénique vivant avec un agent de fonctionnalisation susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique un groupe alcoxysilane, hydrolysable ou non, porteur d'une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc, le groupe alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium.

30 Le rapport molaire entre l'agent de fonctionnalisation et l'initiateur des chaînes polymères vivantes est supérieur ou égal à 0,75, préférentiellement supérieur à 1.

L'agent de fonctionnalisation utilisable selon l'invention peut être porteur d'une fonction alcoxysilane hydrolysable en fonction silanol

ou d'une fonction alcoxysilane non hydrolysable, et d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante, les deux fonctions étant directement liées entre elles ou par l'intermédiaire d'un groupement espaceur. Le groupement espaceur est tel que défini plus haut.

La fonction portée par l'agent de fonctionnalisation et susceptible d'interagir avec une charge renforçante est choisie parmi les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, protégés ou non, les carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, protégées ou non, secondaires, protégées ou non, ou tertiaires.

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

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

(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1-méthylpropylidène)-3-(méthyldiéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-diméthylaminobenzylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-diméthylaminobenzylidène)-3-(méthyldiméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-diméthylaminobenzylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-diméthylaminobenzylidène)-3-(méthyldiéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(méthyldiméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(méthyldiéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-méthyldiméthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-méthyldiéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)-4,5-imidazole, le N-(3-méthyldiméthoxysilylpropyl)-4,5-imidazole, le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-imidazole et le N-(3-méthyldiéthoxysilylpropyl)-4,5-imidazole.

20 Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction cyano. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(cyanopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(cyanopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl étant le 25 groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction thiol, protégée ou non. On peut citer à titre d'exemple les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)trialcoxysilanes, les (S-trialkylsilylmercaptoéthyl)trialcoxysilanes, les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)alkyldialcoxysilanes et les (S-trialkylsilylmercaptoéthyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur 30 l'atome de silicium porteur des groupements alcoxysilanes étant le

groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy. Le groupement alkyl sur le silicium lié à l'atome de soufre est le groupement méthyl ou tert-butyl.

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

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

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

Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent l'agent de fonctionnalisation de formule 2, notamment quant

à la nature de l'autre fonction susceptible d'interagir avec la charge renforçante, la nature du groupement espaceur R3 et la nature du groupe alcoxysilane sont combinables entre eux.

En particulier, l'agent de fonctionnalisation utilisable selon
5 l'invention peut être un (S-trialkylsilylmercaptopropyl)trialcoxysilane, un (S-trialkylsilylmercptoéthyl)trialcoxysilane, un (S-trialkylsilylmercaptopropyl)alkyldialcoxysilane ou un S-trialkylsilylmercptoéthyl)alkyldialcoxysilane .

L'élastomère diénique étoilé b) peut être obtenu de manière
10 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. Le rapport molaire entre l'agent d'étoilage et l'initiateur des chaînes polymères vivantes est inférieur ou
15 égale à 0,4, de préférence varie de 0,15 à 0,4.

Selon des variantes de l'invention, les agents d'étoilage sont des agents à base d'étain ou de silicium de fonctionnalité supérieure à 2, et pouvant être représentés par la formule MR_xX_{4-x} , M représente un atome Sn ou Si, x représente un nombre entier de valeur 0 à 2, de
20 préférence de valeur 0 à 1, R représente un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radicale alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et X est un atome d'halogène, de préférence le chlore. On peut citer à titre d'exemple des composés tels que le tétrachlorure d'étain, le trichlorure de méthyl étain, le dichlorure de diméthyl étain,
25 le tétrachlorosilane, le méthyltrichlorosilane et le diméthylchlorosilane.

Selon d'autres variantes de l'invention, l'agent d'étoilage peut être un composé trialcoxysilane porteur d'une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante. Ainsi, l'agent d'étoilage peut
30 être choisi parmi les composés de type trialcoxysilanes décrits plus haut dans le cadre de l'agent de fonctionnalisation.

Plus préférentiellement alors, l'agent d'étoilage peut être choisi parmi les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)trialcoxysilanes et les (S-trialkylsilylmercptoéthyl)trialcoxysilanes, plus préférentiellement

5 parmi ceux dont le groupement alkyl sur l'atome de silicium porteur des groupements alcoxysilanes est le groupement méthyl ou éthyl, le groupement alcoxy est le groupement méthoxy ou éthoxy et le groupement alkyl sur le silicium lié à l'atome de soufre est le groupement méthyl ou tert-butyl.

10 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.

15 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 fonctionnalisation susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique un groupe alcoxysilane, hydrolysable ou non, porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc, ladite fonction étant choisie parmi les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires, le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium.

25 Les agents de fonctionnalisation et d'étoilage utilisables dans le cadre de cette deuxième variante peuvent être choisis parmi ceux cités dans le cadre de la première variante. Le rapport molaire entre l'agent de fonctionnalisation et l'initiateur des chaînes polymères vivantes est supérieur ou égal à 0,75, préférentiellement supérieur à 1. 30 Le rapport molaire entre l'agent d'étoilage et l'initiateur des chaînes polymères vivantes est prédéterminé de manière à former un taux d'élastomère diénique étoilé inférieur ou égal à 30% en poids par rapport au poids de l'élastomère diénique modifié

Selon une troisième 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 de fonctionnalisation de type trialkoxysilane tel que décrit plus haut, susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique un groupe alcoxysilane, hydrolysable, porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante choisie parmi les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires, le groupe alcoxysilane étant lié à l'extrémité de l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium. A l'issue de la fonctionnalisation, l'élastomère est soumis à des conditions opératoires contrôlées permettant l'hydrolyse et la condensation des extrémités de chaînes de manière à créer des élastomères étoilés dans les proportions souhaitées. De tels procédés sont décrits dans la littérature; on peut notamment se référer au document EP 2075278 A1.

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 temps, on fonctionnalise les chaînes vivantes restantes de l'élastomère diénique obtenu après la première étape par adjonction d'un agent de fonctionnalisation susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique le groupe alcoxysilane porteur d'une fonction telle que définie précédemment et 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 thiol protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection du thiol. Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement thiol protégé avec de l'eau, un alcool, ou un acide (acide

chlorhydrique, acide sulfurique, acide carboxylique). Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

5 Selon les variantes de l'invention selon lesquelles l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction phosphine primaire ou secondaire protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection de la phosphine. Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement phosphine protégé avec de l'eau, un alcool, ou un acide (acide chlorhydrique, 10 acide sulfurique, acide carboxylique). Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol. 15

 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 20 hydrolysables sont alors transformées en totalité ou en partie en fonction silanol.

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

25 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 30 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. Avantagusement, au moins 50 à 70% 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 L'élastomère diénique modifié selon l'invention peut être avantageusement utilisé, pour une application en pneumatique, dans une composition de caoutchouc renforcée par au moins une charge inorganique telle que la silice, dont il améliore le compromis mise en œuvre à cru / hystérèse. Cette composition de caoutchouc fait également l'objet de l'invention.

10 Ainsi, comme expliqué précédemment, un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçante et d'une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère diénique modifié tel que décrit plus haut. Il doit être entendu que la composition de caoutchouc peut comprendre
15 un ou plusieurs de ces élastomères diéniques modifiés selon l'invention.

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

20 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
25 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 copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe
30 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). 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.

5 Lorsque l'élastomère conventionnel utilisé en coupage est du caoutchouc naturel et/ou un ou plusieurs polymères diéniques comme 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.

10 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.

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

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

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

25 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.

30 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 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.

5 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
10 groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la silice (SiO₂), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al₂O₃). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de
15 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. 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.
20 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
25 WO 96/37547, WO 99/28380.
30

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.

5 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.

10 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
15 silice, voire elle est exclusivement constituée d'une telle charge.

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).

20 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.

Lorsque la charge renforçante comprend une charge nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la
25 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 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
30 polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. 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 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 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 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 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 fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

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, des résines renforçantes ou plastifiantes, 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
5 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
10 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
15 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 :

20 (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

25 (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
30 réalisation des étapes (i) et (ii) précitées, les étapes de la préparation de l'élastomère diénique modifié selon le procédé décrit plus haut.

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.

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

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

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

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
20 titre illustratif et non limitatif.

Exemples

Mesures et tests utilisés

25

Chromatographie d'exclusion stérique

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

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

10 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
15 utilisé. Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est $100 \mu\text{L}$. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER".

20 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.

25

Viscosité Mooney

30 Pour les polymères et les compositions de caoutchouc, les viscosités Mooney $ML_{(1+4)}100^\circ\text{C}$ 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 °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
5 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.

10

Calorimétrie différentielle

Les températures de transition vitreuse (T_g) des élastomères sont déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel ("differential scanning calorimeter").

15

Spectroscopie proche infrarouge (NIR)

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

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
25 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
30 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.

Viscosité inhérente

5

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 :

10 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 ± 0,1 °C, le temps d'écoulement du toluène et celui de la solution polymère à 15 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 :

20 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.

25

Cold-Flow (CF₍₁₊₆₎100°C)

30 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
5 $100 \pm 0,5$ °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.

La mesure est ensuite poursuivie pendant 6 heures ± 5 mn, durant lesquelles le produit est laissé dans l'étuve. A l'issue des 6
10 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 à froid.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

15

La RMN 1H permet de quantifier les groupements méthyl portés par le silicium (SiCH₃) par intégration du signal correspondant, situé autour de $\delta = 0$ ppm. Les échantillons sont solubilisés dans le sulfure de carbone (CS₂). 100 μ L de cyclohexane deutéré (C₆D₁₂)
20 sont ajoutés pour le signal de lock. Les analyses RMN sont réalisées sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde "large bande" BBIZ 5 mm. Pour l'expérience RMN 1H quantitative, la séquence utilise une impulsion 30° et un délai de répétition de 2 secondes.

25

Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques, et en particulier $\tan \delta$ max, sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme
30 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 cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (40°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 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 exprimé en base 100 est élevé, plus l'hystérèse est faible.

Préparation du polymère A : SBR fonctionnel thioalcoxysilane en extrémité de chaîne selon l'invention – Exemple 1

Dans 3 réacteurs alimentés continu de 14 L agités disposés en série, supposés parfaitement agités 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 = 1,854 kg.h⁻¹ (dont 1,023 kg.h⁻¹ sont injectés en entrée de ligne, 0,408 kg.h⁻¹ sont injectés entre le premier et le deuxième réacteur après avoir été épuré sur colonnes d'alumines et 0,423 kg.h⁻¹ sont injectés entre le deuxième et le troisième réacteur après avoir été épuré sur colonnes d'alumines), débit massique styrène = 0,916 kg.h⁻¹, concentration massique totale en monomère = 12,5 wt.%, débit massique de tétrahydrofurfuryl éthyle éther = 108 g/h.

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 de ligne. A l'entrée du réacteur, 462 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 dernier réacteur soit de 30 min. Les 3 réacteurs en série sont respectivement maintenus aux températures suivantes : 50°C, 60,8°C et 85°C.

A la sortie du réacteur de polymérisation, un prélèvement de solution de polymère est effectué. Le polymère est 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. Le polymère ainsi traité est 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 1,74 dL.g-1. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 130 400 g.mol-1 et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,38.

En sortie de réacteur de polymérisation, 28 µmol pour 100 g de monomère de tétrachlorure d'étain en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (SnCl4/Li = 0,06 soit 24% d'étoile) puis 741 µmol, pour 100 g de monomère, de [3-(tert-butyldimethylsilylthio)propyl](methyl)dimethoxysilane (1,7 éq. / Li) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés.

Le polymère est 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.

Le polymère ainsi traité est 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 1,95 dL.g-1. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,12.

La viscosité Mooney de ce polymère A est de 53.

La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 149 000 g.mol-1 et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,45.

La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 25 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 27,5 %.

La température de transition vitreuse de ce polymère est de – 48,2 °C.

Le taux de fonction (CH₃)Si déterminé par RMN 1H pour le polymère A est de 4,8 mmol.kg⁻¹ soit 76% de chaînes fonctionnelles.

5 Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 2,2.

Préparation du polymère B : SBR fonctionnel
thioalcoxysilane en extrémité de chaîne non conforme à l'invention –
10 Contre-exemple 1

Dans un réacteur continu agité de 14 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurfuryl
15 éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 1,379 kg.h⁻¹, débit massique styrène = 0,617 kg.h⁻¹, concentration massique en monomère = 12,5 wt.%, 60 ppm tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés
20 protiques apportées par les différents constituants présents dans l'entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, 645 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 40 min. La température est maintenue à
25 90 °C.

A la sortie du réacteur de polymérisation, un prélèvement de solution de polymère est effectué. Le polymère est 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. Le polymère ainsi traité est séparé de sa
30 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 2,05 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre,

Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 160 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90.

5 En sortie de réacteur de polymérisation, 39 μmol, pour 100 g de monomère, de tétrachlorure d'étain en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (SnCl₄/Li = 0,06 soit 24% d'étoile) puis 1070 μmol, pour 100 g de monomère, de [3-(tert-butyldimethylsilylthio)propyl](methyl)dimethoxysilane (1,7 éq. / Li) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés.

10 Le polymère est 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.

15 Le polymère ainsi traité est 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 2,11 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,03.

20 La viscosité Mooney de ce polymère B est de 73.

La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 174 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 2,05.

25 La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 24,5 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 27,5 %.

La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 48 °C.

30 Le taux de fonction (CH₃)Si déterminé par RMN 1H pour le polymère B est de 4,6 mmol.kg⁻¹ soit 76% de chaînes fonctionnelles.

Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 1,8.

Préparation du polymère C : SBR fonctionnel thioalcoxysilane en extrémité de chaîne non conforme à l'invention – Contre-exemple 2

5 Dans 3 réacteurs alimentés en continu de 14 L agités disposés en série, supposés parfaitement agités 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 :
10 débit massique butadiène = 1,854 kg.h⁻¹ (dont 1,023 kg.h⁻¹ sont injectés en entrée du premier réacteur, 0,408 kg.h⁻¹ sont injectés entre le premier et le deuxième réacteur après avoir été épuré sur colonnes d'alumines et 0,423 kg.h⁻¹ sont injectés entre le deuxième et le troisième réacteur après avoir été épuré sur colonnes d'alumines),
15 débit massique styrène = 0,916 kg.h⁻¹, concentration massique totale en monomère dans le deuxième réacteur = 12,5 wt.%, débit massique de tétrahydrofurfuryl éthyle éther = 108 g/h.

Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents en entrée du premier réacteur. A l'entrée du
20 premier réacteur, 412 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 dernier réacteur soit de 30 min. Les 3 réacteurs en série sont respectivement maintenus aux températures suivantes : 50°C pour
25 le premier et 60,8°C pour le second et 85°C pour le troisième.

A la sortie du troisième réacteur de polymérisation, un prélèvement de solution de polymère est effectué. Le polymère ainsi obtenu est ensuite soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de
30 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 2,05 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée

par la technique de SEC, est de 170000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, I_p , est de 1,41.

5 En sortie de réacteur de polymérisation, 25 μ mol pour 100 g de monomère de tétrachlorure d'étain en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant ($\text{SnCl}_4/\text{Li} = 0,06$ soit 24% d'étoile) puis 700 μ mol pour 100 g de monomère [3-(tert-butyldimethylsilylthio) propyl](methyl)dimethoxysilane (1,7 éq. / Li) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés.

10 Le polymère est 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.

15 Le polymère ainsi traité est 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 2,40 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,15.

20 La viscosité Mooney de ce polymère C est de 87.

La masse molaire moyenne en nombre, M_n , déterminée par la technique de SEC, est de 187000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, I_p , est de 1,48.

25 La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 24,5 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 27,5 %.

La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 48 °C.

30 Le taux de fonction $(\text{CH}_3)\text{Si}$ déterminé par RMN 1H pour le polymère C est de 3,6 mmol.kg⁻¹ soit 76% de chaînes fonctionnelles.

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

Exemples comparatifs de compositions de caoutchouc

On compare trois compositions reportées dans le tableau 1 ci-après. La composition de l'exemple 1 est conforme à l'invention. Les compositions des contre-exemples 1 et 2 sont des compositions comparatives non-conformes à l'invention.

Les formulations sont exprimées en pourcentage en poids pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

10

Tableau 1

	Exemple 1	Contre-Exemple 1	Contre-Exemple 2
Polymère A	80	0	0
Polymère B	0	80	0
Polymère C	0	0	80
BR-Nd ML44*	20	20	20
Silice (1)	73	73	73
N234	3	3	3
Huile MES (2)	6	6	6
Résine (3)	20	20	20
Agent de couplage (4)	6	6	6
ZnO	1	1	1
Acide stéarique	2	2	2
Anti-oxydant (5)	2	2	2
Cire anti-ozone "C32ST" (6)	1,6	1,6	1,6
Diphénylguanidine	1,3	1,3	1,3
Soufre	1	1	1
Sulfénamide (7)	1,6	1,6	1,6

- (*)polybutadiène 1,4-cis obtenu par polymérisation catalysée par le Néodyme ; Mooney élastomère = 44
- (1) Silice “Zeosil 1165MP” de Rhodia.
- (2) Catenex® SBR de Shell.
- 5 (3) Polylimonène.
- (4) “Si69” de Degussa.
- (5) N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine.
- (6) Anti-ozone de Repsol.
- 10 (7) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulphenamide.

Pour les essais qui suivent, on procède de la manière suivante :

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

On introduit dans un mélangeur interne de laboratoire de type « Banbury », dont la capacité est de 400 cm³, qui est rempli à 72% et dont la température initiale est de 90°C, l'élastomère, deux tiers de la silice, l'agent de couplage, la diphénylguanidine et le noir de carbone.

20

Le travail thermo-mécanique est réalisé au moyen de palettes dont la vitesse moyenne est de 50 tr/min et dont la température est de 90°C.

Après une minute, on introduit le dernier tiers de silice, l'antioxydant, l'acide stéarique et la cire anti-ozone, l'huile MES et la résine, toujours sous travail thermo-mécanique.

25

Après deux minutes, on introduit l'oxyde de zinc, la vitesse des palettes étant de 50 tr/min.

Le travail thermo-mécanique est encore conduit pendant deux minutes, jusqu'à une température maximale de tombée de 160°C environ.

30

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis, dans un mélangeur externe (homo-finiisseur), on ajoute le soufre et la

sulfénamide à 30°C, en mélangeant encore le tout pendant une durée de 3 à 4 minutes (second temps de travail mécanique).

- 5 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.
- 10 La réticulation est effectuée à 150°C pendant 40 min.
Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2

- 15 Résultats caoutchouterie (Tan δ max 40°C, ML₍₁₊₄₎100°C composition, Cold-Flow) :

	Exemple 1	Contre-Exemple 1	Contre-Exemple 2
	A	B	C
ML ₍₁₊₄₎ 100°C élastomère	53	73	87
Tan δ max 40°C	103	104	102
ML ₍₁₊₄₎ 100°C composition	83	113	126
ML ₍₁₊₄₎ 100°C composition - ML ₍₁₊₄₎ 100°C élastomère	30	40	39
Cold-Flow (g/6h)	2,2	1,8	1,1

- 20 Les résultats présentés dans le tableau 2 montrent une hystérèse équivalente de la compositions 1 selon l'invention par rapport à celle de la composition du contre-exemple 1 (polymère B à indice de polymolécularité avant fonctionnalisation et étoilage élevé) et à celle

de la composition du contre-exemple 2 (polymère C à forte viscosité Mooney).

La processabilité de la composition 1 selon l'invention est meilleure que celle des compositions des contre-exemples 1 et 2.

5 Enfin, la résistance au fluage de la composition 1 reste satisfaisante en comparaison de celle des compositions des contre-exemples 1 et 2, voire du même ordre que celle de la composition du contre-exemple 1.

10 Ainsi, les résultats présentés dans le Tableau 2 mettent en évidence une amélioration du compromis hystérèse / mise en œuvre à cru de la composition contenant le polymère selon l'invention tout en maintenant la résistance au fluage de l'élastomère.

REVENDICATIONS

1. Elastomère diénique modifié comprenant :

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 une extrémité de chaîne par un
10 groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante choisie parmi les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les
15 carboxylates, les époxydes et les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires, le groupe alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé présentant un indice de polymolécularité avant
20 fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6,

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 et présentant un indice de polymolécularité avant étoilage inférieur ou
25 égal à 1,6,

la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant
30 de 30 à 80.

2. Elastomère selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante de l'élastomère diénique a) est une fonction thiol protégée ou
35 partiellement ou totalement déprotégée.

3. Elastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante de l'élastomère diénique a) et l'atome de silicium lié à l'élastomère sont reliés entre eux par un groupement
40 espaceur défini comme étant un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C₁-C₁₈, saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C₆-C₁₈, ledit groupement espaceur contenant éventuellement un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.

4. Elastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le groupement espaceur de l'élastomère diénique a) est un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique en C₁-C₅, préférentiellement le radical linéaire aliphatique en C₂ ou C₃.
5. Elastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le radical alkyle du groupe alcoxysilane est un radical linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₄, de préférence encore un radical méthyle.
6. Elastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le groupe alcoxysilane est un groupe méthoxysilane ou éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol.
7. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 80% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a).
8. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend au plus 20% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).
9. Elastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique étoilé est un élastomère étoilé à base d'étain ou de silicium.
10. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique étoilé b) est un élastomère diénique étoilé à trois ou quatre branches.
11. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène et d'un monomère vinyларomatique, de préférence un copolymère butadiène-styrène.

12. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les élastomères diéniques a) et b) ont avant fonctionnalisation et étoilage la même microstructure et la même macrostructure.
- 5 13. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'élastomère diénique fonctionnalisé a) présente un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation variant de 1,2 à 1,6 et l'élastomère diénique étoilé b) présente un indice de polymolécularité avant étoilage variant de 1,2
- 10 à 1,6.
14. Composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçante et d'une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère diénique modifié tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- 15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que la ou les charges renforçantes comprennent plus de 50% en poids, par rapport au poids total de la ou des charges renforçantes, de charge inorganique renforçante telle que la silice.
- 20 16. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 14 ou 15.
17. Article semi-fini selon la revendication 16, caractérisé en ce que ledit article est une bande de roulement.
- 25 18. Pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte un article semi-fini tel que défini dans la revendication 16 ou 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/065595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B60C1/00 C08C19/25 C08C19/44 C08L15/00 C08C19/20
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B60C C08C C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3 014 872 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 June 2015 (2015-06-19) claims 1,12 page 23, line 20 - page 24, line 21 page 3, lines 18-23	1-18
A	FR 2 967 679 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 May 2012 (2012-05-25) claim 1 page 3, lines 1-18	1-18
A	EP 0 692 493 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 17 January 1996 (1996-01-17) examples 1-2 claim 1	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2016

Date of mailing of the international search report

07/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Baekelmans, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/065595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 3014872	A1	19-06-2015	FR 3014872 A1 19-06-2015
			WO 2015091855 A1 25-06-2015
FR 2967679	A1	25-05-2012	CN 103221475 A 24-07-2013
			EP 2643406 A1 02-10-2013
			ES 2539730 T3 03-07-2015
			FR 2967679 A1 25-05-2012
			JP 2014502302 A 30-01-2014
			KR 20130132491 A 04-12-2013
			US 2013289163 A1 31-10-2013
			WO 2012069506 A1 31-05-2012
EP 0692493	A1	17-01-1996	AT 175680 T 15-01-1999
			AU 688044 B2 05-03-1998
			AU 2497695 A 25-01-1996
			CA 2144561 A1 16-01-1996
			CN 1121081 A 24-04-1996
			DE 69507213 D1 25-02-1999
			DE 69507213 T2 10-06-1999
			EP 0692493 A1 17-01-1996
			ES 2126810 T3 01-04-1999
			FR 2722503 A1 19-01-1996
			JP 4067140 B2 26-03-2008
			JP H0853513 A 27-02-1996
			US 5665812 A 09-09-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2016/065595

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08C19/25 C08C19/44 C08L15/00 C08C19/20 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08C C08L C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 014 872 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 juin 2015 (2015-06-19) revendications 1,12 page 23, ligne 20 - page 24, ligne 21 page 3, lignes 18-23 -----	1-18
A	FR 2 967 679 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 mai 2012 (2012-05-25) revendication 1 page 3, lignes 1-18 -----	1-18
A	EP 0 692 493 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 17 janvier 1996 (1996-01-17) exemples 1-2 revendication 1 -----	1-18
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">8 septembre 2016</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">07/10/2016</p>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Baekelmans, Didier</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/065595

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3014872	A1	19-06-2015	FR 3014872 A1	19-06-2015
			WO 2015091855 A1	25-06-2015

FR 2967679	A1	25-05-2012	CN 103221475 A	24-07-2013
			EP 2643406 A1	02-10-2013
			ES 2539730 T3	03-07-2015
			FR 2967679 A1	25-05-2012
			JP 2014502302 A	30-01-2014
			KR 20130132491 A	04-12-2013
			US 2013289163 A1	31-10-2013
			WO 2012069506 A1	31-05-2012

EP 0692493	A1	17-01-1996	AT 175680 T	15-01-1999
			AU 688044 B2	05-03-1998
			AU 2497695 A	25-01-1996
			CA 2144561 A1	16-01-1996
			CN 1121081 A	24-04-1996
			DE 69507213 D1	25-02-1999
			DE 69507213 T2	10-06-1999
			EP 0692493 A1	17-01-1996
			ES 2126810 T3	01-04-1999
			FR 2722503 A1	19-01-1996
			JP 4067140 B2	26-03-2008
			JP H0853513 A	27-02-1996
			US 5665812 A	09-09-1997
