

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 015 488**

②1 N° d'enregistrement national : **13 62946**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 C 19/25 (2013.01), C 08 L 9/06, B 60 C 1/00**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 19.12.13.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.06.15 Bulletin 15/26.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : MATMOUR RACHID.

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

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

⑤4 **PROCEDE DE SYNTHESE D'UN POLYMERE DIENIQUE FONCTIONNALISE PAR DES GROUPEMENTS EPOXYDE PENDANTS LE LONG DE LA CHAINE.**

⑤7 La présente invention est relative à un procédé de synthèse d'un polymère modifié comprenant des groupements époxyde le long de la chaîne polymère par réaction d'hydrosilylation des insaturations avec un hydrogénosilane porteur d'une fonction époxyde en présence d'un catalyseur approprié. Le procédé selon l'invention est simple, reproductible et susceptible d'être utilisé à l'échelle industrielle, et permet d'atteindre des rendements de greffage élevés puisqu'ils peuvent atteindre 100%.

FR 3 015 488 - A1



**Procédé de synthèse d'un polymère diénique fonctionnalisé par des groupements époxyde pendants le long de la chaîne.**

- 5 La présente invention concerne un procédé de synthèse d'un polymère modifié comprenant des groupements époxyde le long de la chaîne polymère. Plus particulièrement, la présente invention concerne l'obtention de ces polymères époxydés par fonctionnalisation d'un polymère diénique insaturé. L'invention concerne également le polymère fonctionnel obtenu et la composition réticulable le contenant.
- 10 Les polymères porteurs de fonctions époxyde sont largement utilisés pour la réactivité de la fonction époxyde dans diverses applications. Ils sont principalement employés dans les domaines de l'industrie ayant recours à des élastomères devant être réticulés d'une autre manière que via le soufre.
- La fonction époxyde peut être portée directement par le squelette carboné du polymère diénique, et est alors principalement obtenue par époxydation de doubles liaisons carbone-carbone initialement présentes après copolymérisation. Cette époxydation de polymères insaturés est bien connue de l'homme du métier, et peut se faire par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine, des procédés d'oxydation directe ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tels que l'acide peracétique ou acide performique).
- 15 La fonction époxyde peut également être pendante et est alors soit déjà présente dans un monomère intervenant dans la copolymérisation avec l'autre ou les autres monomères constitutifs du polymère (ce monomère peut être, par exemple, le méthacrylate de glycidyle, l'allylglycidyléther ou le vinylglycidyléther),.
- 20 L'utilisation d'un monomère comprenant déjà la fonction époxyde pour la synthèse du polymère époxydé, nécessite des conditions opératoires spécifiques de copolymérisation qui limitent la flexibilité du procédé de synthèse. En effet, certaines synthèses requièrent des pressions très élevées pour des copolymérisations radicalaires en phase gaz de copolymères à base de méthacrylate de glycidyle, par exemple des terpolymères
- 25 d'éthylène, d'acétate de vinyle et de (méth)acrylate de glycidyle (produits commerciaux LOTADER AX8840® et AX8900® et brevet Arkema EP0599684A1). Par ailleurs, il est connu de l'homme du métier que les fonctions polaires, telles les fonctions glycidyles, peuvent agir comme un poison de complexes catalytiques utilisés pour la polymérisation de monomères par coordination-insertion.
- 30

Le problème technique qui se pose par rapport à l'état de la technique est de pouvoir disposer d'un procédé permettant de synthétiser un polymère porteur de fonctions époxyde le long de la chaîne de manière simple et contrôlée avec une productivité en adéquation avec une production industrielle.

- 5 Poursuivant leurs recherches, les Inventeurs ont à présent mis au point un nouveau procédé de synthèse d'un polymère porteur de fonctions époxyde pendantes le long de la chaîne par greffage d'un hydrogénosilane porteur d'une fonction époxyde sur les insaturations du polymère par réaction d'hydrosilylation. Le rendement de greffage est élevé puisqu'il peut atteindre 100% sur les insaturations. Le procédé selon l'invention est simple, reproductible et susceptible d'être utilisé à l'échelle industrielle.

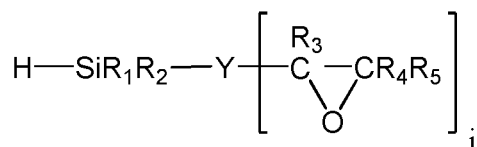
Les demandes de brevet WO2003085024A1, JP4586966B2, JP2006002035A, JP07133347A et JP05339504A, font état de l'utilisation d'hydrogénosilanes pour introduire une fonction époxyde en extrémité de chaîne de polymères terminés vinyle ou allyle. Ainsi, on modifie après polymérisation, des fonctions en extrémité de chaîne de polymères par hydrosilylation en utilisant des hydrogénosilanes fonctionnels époxyde.

15 Dans WO2003085024A1, les auteurs se sont intéressés à la fonctionnalisation de polyisobutylène terminé allyle. Dans les documents JP4586966B2 et JP2006002035A, les auteurs se sont intéressés à la fonctionnalisation de polyéthers fluorés et polyimides terminés vinyle. Dans JP07133347A, les auteurs se sont intéressés à la fonctionnalisation de polysiloxanes terminé vinyle. Dans JP05339504A, les auteurs se sont intéressés à la fonctionnalisation de polyéther aromatique terminé allyle. Ces modifications par hydrosilylation nécessitent que le polymère soit exclusivement non-diéniq

20 de la chaîne.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne un procédé de synthèse d'un polymère diéniq

30 insaturé avec un hydrogénosilane époxydé de formule 1 en présence d'un catalyseur



### Formule I

- avec  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, étant chacun un groupement alkyle en  $C_1-C_5$ , aryle en  $C_6-C_{14}$ , alkyle aromatique  $C_7-C_{11}$ ;
- $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, étant chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_5$ , aryle en  $C_6-C_{14}$ , alkyle aromatique  $C_7-C_{11}$ ,
- Y est un groupement pontant avec une valence égale à  $i+1$  ; et
- i est un nombre entier d'une valeur allant de 1 à 3.

Un autre objet de l'invention est le polymère diénique comportant des fonctions époxyde le long de la chaîne susceptible d'être obtenu par le procédé également objet de l'invention.

L'invention a également pour objet une composition de caoutchouc comprenant un tel polymère.

Dans la présente description, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Dans la présente description, lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères.

Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

Dans la présente description, par l'expression "le long de la chaîne" en se référant à un groupement pendant du polymère ou une insaturation, il faut entendre que le polymère

comprend des groupements pendants de ce type ou des insaturations en plusieurs endroits de la chaîne. Ceci inclut la ou les extrémités de la chaîne mais ne se limite pas à ces emplacements. Lorsqu'un groupement ou insaturation est présent en au moins une extrémité de chaîne, le polymère comprend également au moins un autre groupement pendant de ce type ou respectivement une autre insaturation en une autre position dans la chaîne.

Dans la présente description, par l'expression "greffon", il faut entendre le groupement latéral fixée sur la chaîne principale du polymère provenant du greffage par hydrosilylation de l'hydrogénosilane époxydé.

10 Les expressions "époxydé", "fonctionnel époxyde" ou "fonctionnel époxy" sont utilisées dans la présente description comme des expressions équivalentes interchangeables.

Ainsi, un premier objet de l'invention est un procédé de synthèse d'un polymère diénique comportant des fonctions époxyde pendants la long de la chaîne consistant à modifier un polymère comprenant des insaturations le long de la chaîne par une réaction d'hydrosilylation en présence d'un hydrogénosilane époxydé de formule I et d'un catalyseur.

L'invention comprend les variantes, distinctes mais combinables entre elles, qui suivent concernant la nature de l'hydrogénosilane de formule I.

20 Dans la formule I, lorsque Rx désigne un radical alkyle, celui-ci comporte 1 à 5 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, plus préférentiellement 1 à 3 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple les radicaux méthyle, éthyle et propyle.

Dans la formule I, lorsque Rx désigne un radical aryle, celui-ci comporte 6 à 14 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple les radicaux phényle, naphthyle et anthracényle.

25 Dans la formule I, lorsque Rx désigne un radical alkyl aromatique, celui-ci comporte 7 à 11 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple les radicaux benzyle, tolyle, xilyle.

Selon des variantes, dans la formule I, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont de préférence identiques et représentent un atome d'hydrogène.

Selon d'autres variantes, dans la formule I, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent de préférence un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

30 Selon d'autres variantes encore, dans la formule I, Y représente préférentiellement une chaîne hydrocarbonée, linéaire, ramifiée, cyclique, pouvant contenir un ou plusieurs

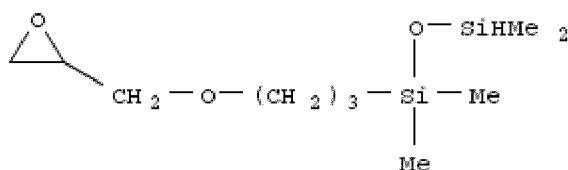
radicaux aromatiques, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes, tels que par exemple N, O ou Si. Selon un mode de réalisation préféré, le groupement pontant Y est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes de silicium et/ou d'oxygène. Plus préférentiellement Y est une chaîne alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> interrompue par un ou plusieurs atomes de silicium et/ou d'oxygène. Lorsque la chaîne hydrocarbonée Y comprend au moins un atome de silicium, celui-ci peut être substitué à titre préférentiel par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence méthyle ou éthyle. Lorsque la chaîne hydrocarbonée Y comprend au moins un atome d'oxygène, celui-ci est de préférence séparé du groupement époxy par un groupement méthylène.

Dans la formule I, i vaut de préférence 1.

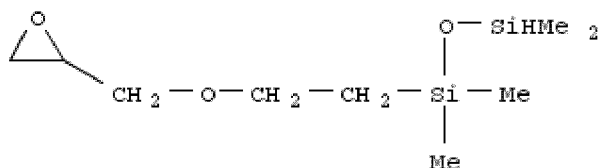
Selon des variantes particulièrement avantageuses, l'hydrogénosilane époxydé utilisable dans le cadre du procédé de l'invention présente une au moins des quatre caractéristiques suivantes, de préférence les quatre:

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, de préférence méthyle et éthyle,
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont identiques et représentent un atome d'hydrogène,
- Y est une chaîne alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> interrompue par au moins un atome d'oxygène séparé du groupement époxy par un groupement méthylène et par au moins un atome de silicium substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, de préférence méthyle et éthyle,
- i vaut 1.

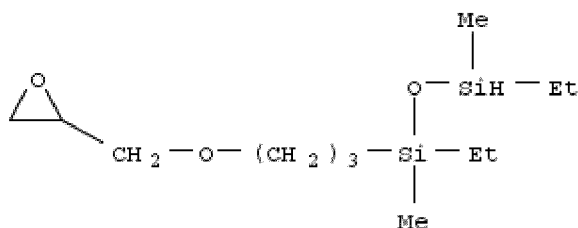
Ainsi, on peut utiliser à titre de molécules à greffer dans le cadre de l'invention, des silanes tels que par exemple le (3-Glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (Formule A), 3,7-Dioxa-2,4-disilaoctane 2,4,4-trimethyl-8-(2-oxiranyl) (Formule B), 2,7-Dioxa-6,8-disiladecane 6-ethyl-6,8-dimethyl-1-(2-oxiranyl) (Formule C), etc...



Formule A



Formule B



5

Formule C

Parmi les dérivés hydrogénosilane fonctionnel époxyde utilisables dans le cadre de l'invention, certains peuvent être trouvés dans le commerce tel que le par exemple composé de Formule A commercialement disponible chez ABCR ou Gelest.

10

Ainsi, selon l'invention, l'hydrogénosilane décrit plus haut réagit par hydrosilylation sur les insaturations d'un polymère diénique insaturé.

Par polymère diénique, doit être compris selon l'invention tout polymère 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). Le polymère diénique selon l'invention comporte des insaturations de type double liaison carbone-carbone. Le polymère selon l'invention présente de préférence entre autres insaturations, des insaturations pendantes le long de la chaîne. Selon certaines variantes, ces insaturations pendantes sont des insaturations dites d'origine vinylique. On appelle insaturations d'origine vinylique, des insaturations pendantes de la chaîne polymérique provenant d'une insertion de type vinylique du monomère diénique dans le polymère. A titre d'exemples d'insaturations d'origine vinylique, on peut citer celles provenant d'une insertion de type 1,2- par exemple du butadiène, de l'isoprène ou tout autre diène possédant une insaturation en C1, ou encore d'insertions de type 3,4- de l'isoprène par exemple...

20

25

Le polymère insaturé selon l'invention peut appartenir à toute catégorie de polymères diéniques issus au moins en partie de monomères diènes, conjugués ou non. Il s'agit de

tout type de polymère au sens connu de l'homme de l'art, qu'il soit de nature thermoplastique ou élastomérique, à la condition que ce polymère soit insaturé. Préférentiellement, le polymère diénique insaturé est choisi parmi les élastomères diéniques.

- 5 Le polymère diénique insaturé selon l'invention comporte des insaturations le long de la chaîne. Le taux massique des unités monomériques porteuses de ces insaturations varie dans un domaine large qui permet d'englober les différentes catégories de polymères. Ainsi, les polymères diéniques appropriés pour être mis en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent être faiblement insaturés avec un taux massique d'unités
- 10 monomériques insaturées d'au moins 1% par rapport à la masse totale du polymère. Selon des variantes ce taux peut alors être d'au moins 5% massique, voire d'au moins 10% massique. Les polymères diéniques appropriés pour être mis en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent également être fortement insaturés, avec un taux massique d'unités monomériques insaturées supérieur à 20% et pouvant atteindre 100%
- 15 par rapport à la masse totale du polymère. Selon certaines variantes, ce taux peut alors être d'au moins 40% et voire d'au moins 50%. Quand le taux massique des unités monomériques porteuses de d'insaturations est inférieur à 1%, l'effet technique visé du polymère époxydé risque d'être insuffisant.

Selon des variantes préférentielles, convient selon l'invention, tout polymère diénique

20 comprenant au moins des unités insaturées dont une partie est issue d'une insertion du monomère diène, conjugué ou non conduisant à une insaturation pendante, notamment, selon certaines de ces variantes, tout polymère diénique comprenant au moins des unités insaturées dont une partie est issue d'une insertion vinylique.

On entend plus particulièrement par polymère diénique susceptible d'être utilisé dans

25 l'invention, un polymère diénique correspondant à l'une des catégories suivantes:

- (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués cités plus haut, entre eux ou avec un ou plusieurs monomères
- 30 éthyléniquement insaturés;
- (c) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène non conjugué ayant de 5 à 12 atomes de carbone;

- (d) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes non conjugués cités plus haut, entre eux ou avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés;
- (e) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué tels que décrits en particulier dans les documents WO 2004/035639A1 et US 2005/0239639A1;
- (f) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère;
- (g) le caoutchouc naturel;
- (h) un copolymère oléfinique insaturé dont la chaîne comporte au moins des unités monomériques oléfiniques, c'est à dire des unités issues de l'insertion d'au moins une mono-oléfine, et des unités diéniques issues d'au moins un diène conjugué.
- (i) un mélange de plusieurs des élastomères définis en (a) à (h) entre eux.

A titre de monomère diène conjugué approprié pour la synthèse des polymères (a), (b) et (h), on peut citer le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

A titre de monomère diène non conjugué approprié pour la synthèse des polymères (c), (d) et (e), on peut citer le pentadiène-1,4, l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

A titre de monomères éthyléniquement insaturés susceptible d'intervenir dans la copolymérisation avec un ou plusieurs monomères diéniques, conjugué ou non, pour synthétiser les copolymères (b) ou (d), on peut citer:

- les composés vinyloaromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène;
- les monomères nitriles vinyliques ayant 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile;

5 - les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools ayant 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'ethyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle;

Les copolymères (b) ou (d) peuvent contenir entre 99% et 1% massique d'unités diéniques et entre 1% et 99% massique d'unités vinylaromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques.

10 A titre de monomère mono-oléfine approprié pour la synthèse des polymères (h), on peut citer l'éthylène, une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone, par exemple le propylène. Préférentiellement, le monomère mono-oléfine est l'éthylène.

Selon certaines variantes, le copolymère oléfinique (h) susceptible d'être utilisé dans le procédé de l'invention, est un copolymère dont la chaîne comporte des unités monomériques oléfiniques, c'est à dire des unités issues de l'insertion d'au moins une  
15 mono-oléfine, et des unités diéniques issues d'au moins un diène conjugué. Selon d'autres variantes, les unités ne sont pas intégralement des unités issues de monomères diéniques et de monomères mono-oléfiniques. Selon ces variantes, d'autres unités issues par exemple d'un monomère éthyléniquement insaturé tel que décrit plus haut, sont  
20 présentes dans la chaîne carbonée.

Selon certaines variantes, les unités monomériques oléfiniques dans le polymère (h) sont majoritaires, plus préférentiellement, le taux molaire de ces unités est supérieur à 50% par rapport au polymère. Parmi ces variantes, le taux molaire peut être d'au moins 65% et au plus 95%, voire au plus 85%. De tels élastomères et leurs procédés de synthèse sont  
25 décrits dans les demandes EP 1 092 731, EP 1 554 321, EP 1 656 400, EP 1 954 705, EP 1 957 506 et FR 13/50557 au nom des Demanderesses.

Parmi les polymères diéniques issus d'au moins un monomère diène conjugué utilisés dans le cadre du procédé de modification selon l'invention, on peut citer comme exemples non exclusifs, le polybutadiène, le polyisoprène, le poly chloroprène et leurs versions  
30 hydrogénées, le polyisobutylène, les copolymères à blocs du butadiène et de l'isoprène avec le styrène, ainsi que leurs versions hydrogénées comme le poly styrène-b-butadiène (SB) , le poly styrène-b-butadiène-b-styrène (SBS) , le poly styrène-b-isoprène-b-styrène (SIS) , les poly styrène-b- (isoprène-stat-butadiène) -b-styrène ou poly styrène-b-isoprène-b-butadiène-b-styrène (SIBS) , le SBS hydrogène (SEBS) , le poly styrène-b-

butadiène-b-méthyl méthacrylate (SBM) , ainsi que sa version hydrogénée (SEBM) , les copolymères statistiques du butadiène avec le styrène (SBR) et l'acrylonitrile (NBR) et leurs versions hydrogénées, les copolymères statistiques de l'isoprène avec le styrène (SIR) et leurs versions hydrogénées, les copolymères statistiques de l'isoprène et du butadiène avec le styrène (SBIR) et leurs versions hydrogénées, les caoutchoucs butyle ou halogénés, les terpolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM), les copolymères d'éthylène-diène ainsi que leurs mélanges.

Parmi ceux-ci, le ou les polymères diéniques utilisés dans l'invention sont tout particulièrement choisis dans le groupe des polymères diéniques constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, les copolymères d'éthylène-diène et les mélanges de ces polymères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les copolymères d'éthylène-butadiène (EBR),.

Les polymères utilisables selon l'invention peuvent être obtenus selon des techniques classiques de polymérisation bien connues de l'homme du métier. Les polymères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et de leur quantité. Les polymères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion, en émulsion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de fonctionnalisation approprié.

Préalablement à la réaction de greffage par hydrosilylation selon l'invention, le procédé comprend la mise en solution dans un solvant apolaire d'au moins un polymère diénique insaturé, un hydrogénosilane fonctionnel époxyde et un catalyseur d'hydrosilylation. Cette solubilisation peut se faire selon toute mise en œuvre à la disposition de l'homme du métier. Selon une mise en œuvre, le polymère insaturé, l'hydrogénosilane fonctionnel époxyde et le catalyseur sont mis en solution dans le solvant apolaire sous agitation.

A titre de solvant apolaire, on peut utiliser selon le procédé conforme à l'invention tout solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le

xylène, ainsi que leurs mélanges. A titre préférentielle, on utilise le méthylcyclohexane ou le toluène.

A titre de catalyseur, on peut utiliser selon l'invention, tout catalyseur connu pour la catalyse de l'hydrosilylation à base de métaux de transition généralement du groupe VIII  
5 tels que le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, le fer, etc.... Parmi ces différents catalyseurs employés pour la réaction d'hydrosilylation, on choisira préférentiellement les catalyseurs à base de platine tels que l'acide hexachloroplatinique hexahydraté (catalyseur de Speier) et le catalyseur platine-1,1,3,3-tetraméthyl-1,3-  
10 Karstedt. Le catalyseur pourra être ajouté au mélange réactionnel sous toute forme usuelle, toutefois, de préférence, sous forme d'une solution dans un solvant.

De préférence, la quantité de solvant total, ou de solvant du milieu réactionnel, est telle que la concentration massique en polymère est comprise entre 1 et 40% en masse, de préférence entre 2 et 20% et encore plus préférentiellement entre 2 et 10% dans ledit  
15 solvant. On entend par solvant total, ou de solvant du milieu réactionnel, l'ensemble des solvants utilisés pour solubiliser le polymère insaturé, l'hydrogénosilane fonctionnel époxyde et le catalyseur d'hydrosilylation.

Le procédé selon l'invention peut avantageusement comprendre une étape de chauffage du mélange réactionnel homogène obtenu à l'étape précédente à la température de la  
20 réaction de greffage. La température de réaction de greffage est au moins 20°C et au plus 120°C, de préférence elle est d'au moins 50°C, voire au moins 60°C et au plus 100°C, voire au plus 90°C.

Le taux de greffage peut être ajusté de manière connue pour l'homme du métier, en faisant varier différentes conditions opératoires, telles que notamment la quantité de  
25 molécules à greffer, la température ou encore le temps de réaction. Il est possible d'atteindre des rendements de greffage quantitatifs.

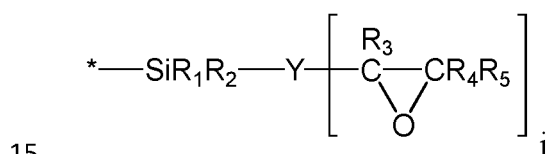
Ainsi le taux de greffage est de préférence d'au moins 0,1% molaire de greffons par rapport au polymère modifié. Le taux de greffage est de préférence d'au plus 50% molaire de greffons par rapport au polymère modifié, et selon certaines variantes le taux de  
30 greffage est inférieur à 20% molaire de greffons par rapport au polymère modifié.

Il convient de noter que dans le cadre de l'invention les variantes et les aspects préférentiels décrits plus haut sont combinables entre eux.

Selon l'invention, le procédé de greffage ainsi défini permet d'atteindre des rendements de greffage significativement élevés, variant de 30% à 100%, voire, selon des mises en œuvre particulières, des rendements variant de 70% à 100%, voire même de 80% à 100%, et ce en des temps relativement courts notamment par rapport à une réaction d'époxydation. En effet, selon certaines variantes les temps de réaction peuvent être divisés par au moins 10.

Le procédé de l'invention permet de synthétiser un polymère diénique comportant des fonctions époxyde le long de la chaîne. Ce polymère fait également l'objet de l'invention. Ce polymère diénique comprend des unités (c'est-à-dire au moins deux dont une au moins est situé dans la chaîne par opposition à la position en extrémité de chaîne) portant une fonction époxyde pendante le long de la chaîne et liée à celles-ci par l'intermédiaire d'un atome de silicium.

Plus particulièrement, ces unités époxydées portent une fonction époxyde pendante le long de la chaîne répondant à la formule 2

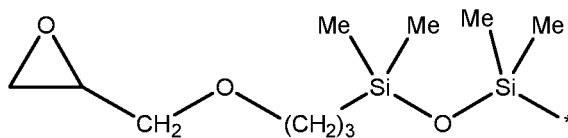
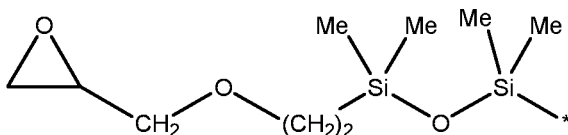
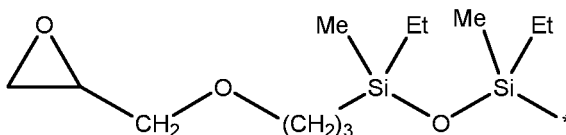


Formule 2

avec

- R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, ainsi que Y et i sont tels que définis plus haut, y compris les variantes avantageuses ou préférentielles.
- \* désigne un point de liaison avec la chaîne polymère.

Ainsi, selon certaines variantes particulièrement avantageuses, ces unités époxydées portent une fonction époxyde pendante le long de la chaîne selon l'une des formules suivantes A' B' et C':

**A'****B'****C'**

\* désignant dans chacune de ces formules un point de liaison avec la chaîne polymère.

Selon des variantes de l'invention, le polymère diénique époxydé comprend des unités portant une fonction époxyde pendante le long de la chaîne et liée à celle-ci par l'intermédiaire d'un atome de silicium selon un taux molaire d'au moins 0,1% et d'au plus 50%. En vue de certaines applications, ce taux est de préférence d'au plus 20%, plus préférentiellement d'au plus 10% molaire. Le polymère diénique époxydé selon l'invention comprend donc des unités non époxydées selon un taux molaire d'au plus 99,9%. Selon certaines applications, ce taux d'unités non époxydées est de préférence d'au moins 80% molaire. Les taux molaires sont mesurés par rapport à la totalité du polymère.

Dans le cas où les unités présentes dans la chaîne carbonée comprennent des unités non époxydées plusieurs variantes distinctes mais combinables entre elles sont envisageables.

Ainsi, selon des variantes de l'invention, ces unités non époxydées comprennent des unités issues d'au moins un monomère diène, conjugué ou non, tels que décrits plus haut. On peut notamment citer à titre de monomère diène conjugué particulier le butadiène et l'isoprène

Selon d'autres variantes, ces unités non époxydées comprennent des unités pouvant être issues d'au moins une mono-oléfine telle que décrite plus haut. A ce titre on peut citer l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isobutylène, plus particulièrement l'éthylène.

Selon d'autres variantes encore, les unités non époxydées comprennent des unités issues d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé. A ce titre, on peut citer les monomères vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, les monomères nitriles vinyliques ayant 3 à 12 atomes de carbone et les monomères ester acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec un alcool ayant 1 à 12 atomes de carbone, tels que décrits plus haut. A ce titre on peut citer plus particulièrement le styrène.

Un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc réticulable comprenant ce polymère fonctionnel époxyde tel que décrit plus haut ou préparé par hydrosilylation selon le procédé décrit plus haut.

Les polymères diéniques greffés selon le procédé de l'invention, peuvent être utilisés en tant que tel ou en mélanges avec un ou plusieurs autres composés. La présence de groupements époxyde greffés le long de la chaîne permet d'envisager une utilisation dans des applications similaires des polymères diéniques fonctionnalisés par ces mêmes groupements époxyde.

Par exemple, il est connu pour l'optimisation des interactions entre l'élastomère et la charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc renforcée, de modifier la nature des élastomères diéniques afin d'y introduire des groupes fonctionnels. Ainsi, la structure particulière du polymère greffé selon l'invention permet d'envisager son utilisation dans la fabrication de divers produits à base de caoutchouc renforcé en fonction de la nature du dérivé hydrogénosilane époxydé greffé.

Il est également connu que les groupements époxyde présentent une réactivité toute particulière avec certains composés. On peut ainsi envisager une utilisation du polymère greffé selon l'invention dans des applications où une telle réactivité est nécessaire.

Dans le domaine des pneumatiques, notamment pour véhicules, les utilisations citées plus haut sont envisageables. C'est pourquoi un pneumatique dont un de ces éléments constitutifs comprend une composition de caoutchouc à base d'un polymère diénique époxydé décrit plus haut par sa structure ou son mode de synthèse, constitue également un objet de l'invention.

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

## **EXEMPLE DE REALISATION DE L'INVENTION.**

### **Mesures utilisés**

Les élastomères sont caractérisés, avant cuisson, comme indiqué ci-après.

#### 5 Chromatographie d'exclusion stérique

On utilise la chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography). La SEC permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées  
10 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 ou polydispersité ( $I_p = M_w/M_n$ ) calculé via un étalonnage dit de  
15 MOORE.

Préparation du polymère: Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé, dans du (tétrahydrofurane + 1%vol. d'eau distillée), à une concentration d'environ 1 g/l. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 $\mu$ m avant injection.

20 Analyse SEC: L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'éluion est du tétrahydrofurane. Le débit est de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ».

25 Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100  $\mu$ l. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS EMPOWER».

Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

### Température de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse  $T_g$  des polymères sont mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (" differential scanning calorimeter "). L'analyse est réalisée selon  
5 les requis de la norme ASTM D3418-08.

### Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les déterminations des taux des différentes unités monomères et de leurs microstructures au sein du copolymère sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur  
10 un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde " Broad Band " BBHz-grad 5 mm. L'expérience RMN  $^1\text{H}$  quantitative, utilise une séquence simple impulsion  $30^\circ$  et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. Les échantillons sont solubilisés dans le  $\text{CDCl}_3$ .

## 15 Exemples de réalisation de l'invention

### Polymères de départ utilisés :

- Copolymère SBR1 de butadiène et de styrène préparé en solution présentant les caractéristiques de microstructure suivantes par RMN  $^1\text{H}$  :
- 20 Taux massique de motifs 1,2- (vinyliques) / PB : 24,2%  
Taux massique de motifs styrène / SBR : 27,8%  
Ce polymère présente une masse moléculaire  $M_n = 118\,300$  g/mol et un  $I_p = 1,07$  et une  $T_g$  de  $-47^\circ\text{C}$  (avec  $\Delta T=7$ ).
- 25 Copolymère SBR2 de butadiène et de styrène préparé en solution présentant les caractéristiques de microstructure suivantes par RMN  $^1\text{H}$  :
- Taux massique de motifs 1,2 – (vinyliques) / PB: 58,7%  
Taux massique de motifs styrène / SBR : 27,2%  
Ce polymère présente une masse moléculaire  $M_n = 120348$  g/mol, un  $I_p = 1,89$  et une  $T_g$   
30 de  $-23,8^\circ\text{C}$  (avec  $\Delta T=6$ ).

Copolymère EBR1 de butadiène et d'éthylène préparé en solution conformément au brevet EP 1 954 705 B1, présentant les caractéristiques de microstructure suivantes par RMN  $^1\text{H}$  :

taux massique de motifs éthylène : 51,6%

5 taux massique de motifs 1,2- (vinyliques) : 41,9%

taux massique de motifs 1,4 : 22%

taux massique de motifs cycliques : 36,1%

Ce copolymère présente une masse moléculaire  $M_n = 141744$  g/mol et un  $I_p = 1,65$  et une  $T_g$  de  $-44,2^\circ\text{C}$  (avec  $\Delta T = 5$ ).

10

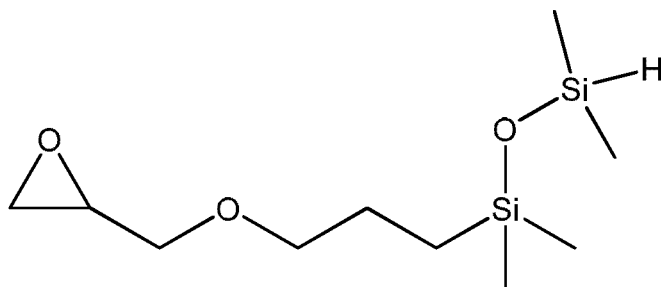
EBR1	% massique	% molaire
% PB1-2 / PB	41.9 +/- 1.5	51.3 +/- 1.5
% PB1-4 / PB	22.0 +/- 1.5	26.9 +/- 1.5
% cycles / PB	36.1 +/- 1.5	21.7 +/- 1.5
% PE / EBR	51.6 +/- 1.5	71.6 +/- 1.5

### **Traitement appliqué à cet élastomère de départ :**

15 Le polymère de départ est soumis à un traitement antioxydant par addition de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

### 20 **Silane fonctionnel époxyde utilisé :**

(3-Glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane de formule:



### **Exemple 1 :**

2 g de SBR1 sont mis en solution dans 100 mL de toluène dans un réacteur de 250 mL équipé d'une agitation mécanique. 4,05 mmol (1 g) de (3-Glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane et 200 $\mu$ L de platine-1,1,3,3-tetraméthyl-1,3-divinylsiloxane en solution dans le xylène (catalyseur de Karstedt) (n°CAS : 68478-92-2) sont ajoutés à la solution de polymère et le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C.

Après 2 heures à 60 °C sous agitation, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est ensuite coagulé dans 250 mL de méthanol puis rincé avec 250 mL de méthanol.

Le polymère remis en solution subit ensuite un traitement anti-oxydant de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

Le SBR fonctionnalisé est séché par étuvage sous vide (200 torr) à 60 °C pendant 1 jour.

Le suivi de la réaction est effectué par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H et confirmé par la réduction ou la disparition des signaux des insaturations vinyliques ( $\delta = 4,9$  ppm : =CH<sub>2</sub>) et l'augmentation ou la présence des signaux du groupement époxyde ( $\delta = 3,08$  ppm : -CH-O-). Le taux de fonction greffé déterminé par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H est de 11,9%mol sur l'ensemble du copolymère. Le rendement de greffage est de 95%.

Répartition de chacun des motifs sur l'ensemble du copolymère :

SBR1-Témoin	% massique	% molaire
% Styène	27.8 +/- 1.5	16.7 +/- 1.5
% PB1-2	14.7 +/- 0.5	20.1 +/- 0.5
% PB1-4	54.8 +/- 0.5	63.2 +/- 0.5
% Silane	/	/

SBR1 modifié	% massique	% molaire
% Styrène	20.6 +/- 1.5	17.9 +/- 1.5
% PB1-2	4.7 +/- 0.5	7.9 +/- 0.5
% PB1-4	37.7 +/- 0.5	63.1 +/- 0.5
% Silane	36.9 +/- 0.5	11.0 +/- 0.5

### **Exemple 2 :**

5 2 g de SBR2 sont mis en solution dans 100 mL de toluène dans un réacteur de 250 mL équipé d'une agitation mécanique. 4,5 mmol (1,12 g) de (3-Glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane et 200 $\mu$ L de platine-1,1,3,3-tetraméthyl-1,3-divinylsiloxane en solution dans le xylène (catalyseur de Karstedt) (n°CAS : 68478-92-2) sont ajoutés à la solution de polymère et le milieu  
10 réactionnel est chauffé à 60 °C.

Après 2 heures à 60 °C sous agitation, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est ensuite coagulé dans 250 mL de méthanol puis rincé avec 250 mL de méthanol.

15 Le polymère remis en solution subit ensuite un traitement anti-oxydant de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

20 Le SBR fonctionnalisé est séché par étuvage sous vide (200 torr) à 60 °C pendant 1 jour.

Le suivi de la réaction est effectué par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H et confirmé par la réduction ou la disparition des signaux des insaturations vinyliques ( $\delta = 4,9$  ppm : =CH<sub>2</sub>) et l'augmentation ou la présence des signaux du groupement époxyde ( $\delta = 3,08$  ppm : -CH-O-). Le taux de fonction greffé déterminé par spectroscopie RMN  
25 <sup>1</sup>H est de 14,4%mol sur l'ensemble du copolymère. Le rendement de greffage est de 96%.

Répartition de chacun des motifs sur l'ensemble du copolymère :

<b>SBR2-Témoin</b>	% massique	% molaire
% Styrène	27.2 +/- 1.5	16.2 +/- 1.5
% PB1-2	42.8 +/- 0.5	49.2 +/- 0.5
% PB1-4	30.1 +/- 0.5	34.6 +/- 0.5
% Silane	/	/

<b>SBR2 modifié</b>	% massique	% molaire
% Styrène	17.5 +/- 1.5	16.5 +/- 1.5
% PB1-2	19.2 +/- 0.5	34.4 +/- 0.5
% PB1-4	18.9 +/- 0.5	34.8 +/- 0.5
% Silane	44.5 +/- 0.5	14.4 +/- 0.5

### **Exemple 3 :**

5 2 g d'EBR1 sont mis en solution dans 100mL de toluène dans un réacteur de 250 mL équipé d'une agitation mécanique. 4,94 mmol (1,37 mL) de (3-Glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane et 200 $\mu$ L de platine-1,1,3,3-tetraméthyl-1,3-divinylsiloxane en solution dans le xylène (catalyseur de Karstedt) (n°CAS : 68478-92-2) sont ajoutés à la solution de polymère et le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C.

Après 2 heures à 60 °C sous agitation, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est ensuite coagulé dans 250 mL de méthanol puis rincé avec 250 mL de méthanol.

15 Le polymère subit ensuite un traitement anti-oxydant de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

20 Le SBR fonctionnalisé est séché par étuvage sous vide (200 torr) à 60 °C pendant 1 jour.

Le suivi de la réaction est effectué par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H et confirmé par la réduction ou la disparition des signaux des insaturations vinyliques ( $\delta = 4,9$  ppm :

=CH<sub>2</sub>) et l'augmentation ou la présence des signaux du groupement époxyde ( $\delta = 3,08$  ppm : -CH-O-). Le taux de fonction greffé déterminé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H est de 9,4%mol sur l'ensemble du copolymère. Le rendement de greffage est de 96%.

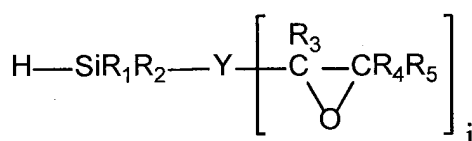
5 Répartition de chacun des motifs sur l'ensemble du copolymère :

<b>EBR1-Témoin</b>	% massique	% molaire
% PB1-2	20.3 +/- 1.5	14.6 +/- 1.5
% PB1-4	10.6 +/- 1.5	7.6 +/- 1.5
% cycles	17.5 +/- 1.5	6.2 +/- 1.5
% PE	51.6 +/- 1.5	71.6 +/- 1.5

<b>EBR1 modifié</b>	% massique	% molaire
% PB1-2	4.6 +/- 1.5	5.2 +/- 1.5
% PB1-4	6.7 +/- 1.5	7.7 +/- 1.5
% cycles	10.2 +/- 1.5	5.7 +/- 1.5
% PE	32.5 +/- 1.5	71.9 +/- 1.5
% Silane	46.1 +/- 1.5	9.4 +/- 0.5

## Revendications

- 1 - Procédé de synthèse d'un polymère diénique comportant des fonctions époxyde  
pendantes le long de la chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de modification  
5 d'un polymère insaturé comprenant des insaturations le long de la chaîne par  
hydrosilylation, en faisant réagir le polymère insaturé avec un hydrogénosilane époxydé  
de formule 1 en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation:



10

### Formule I

- avec R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, étant chacun un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alkyle aromatique C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>;
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, étant chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alkyle  
15 aromatique C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>, et préférentiellement un atome d'hydrogène;
- Y est un groupement pontant avec une valence égale à i+1 ; et
- i est un nombre entier d'une valeur allant de 1 à 3, et préférentiellement 1.

- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Y est une chaîne  
hydrocarbonée, linéaire, ramifiée, cyclique, pouvant contenir un ou plusieurs radicaux  
20 aromatiques, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes, tels que par exemple N, O ou Si.

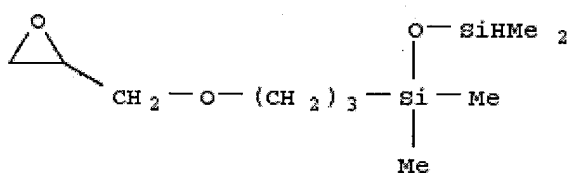
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, l'hydrogénosilane  
époxydé de formule 1 présente une au moins des quatre caractéristiques suivantes, de  
préférence les quatre:

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent de préférence un radical alkyle en  
25 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, de préférence méthyle et éthyle,
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont identiques et représentent un atome d'hydrogène,
- Y est une chaîne alkylène linéaire de valence 2, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> interrompue par au  
moins un atome d'oxygène séparé du groupement époxy par un groupement méthylène

et par au moins un atome de silicium substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, de préférence méthyle et éthyle,

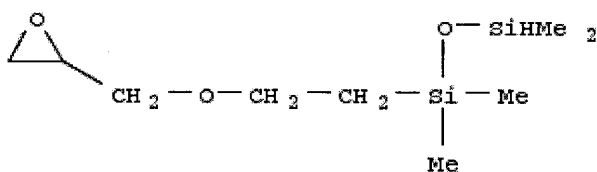
- i vaut 1.

- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'hydrogénosilane époxydé de  
5 formule 1 est choisi parmi le (3-Glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (Formule A), 3,7-Dioxa-2,4-disilaoctane 2,4,4-triméthyl-8-(2-oxiranyl) (Formule B), 2,7-Dioxa-6,8-disiladecane 6-éthyl-6,8-diméthyl-1-(2-oxiranyl) (Formule C):

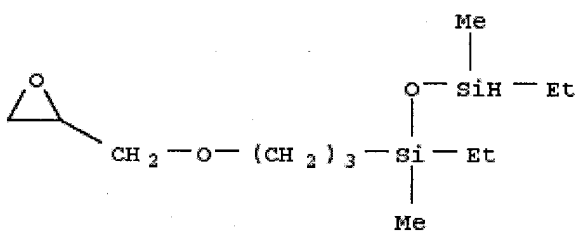


Formule A

10



Formule B



15 Formule C

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère insaturé est l'un des polymères suivants:

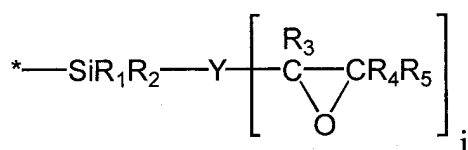
- 20 (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués, entre eux ou avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés.

- (c) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène non conjugué ayant de 5 à 12 atomes de carbone,
- (d) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes non conjugués, entre eux ou avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés.
- (e) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone;
- (f) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées;
- (g) le caoutchouc naturel;
- (h) un copolymère oléfinique insaturé dont la chaîne comporte au moins des unités monomériques oléfiniques et des unités diéniques;
- (i) un mélange de plusieurs des élastomères définis en (a) à (h) entre eux.
- 15 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le monomère diène conjugué est le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène ou le 2,4-hexadiène.
- 20 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est un monomère vinylaromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone, un monomères nitriles vinyliques ayant 3 à 12 atomes de carbone ou un monomère ester acrylique dérivé de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec un alcool ayant 1 à 12 atomes de carbone.
- 25 8 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le monomère oléfinique est l'éthylène ou une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone.
- 9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce le polymère insaturé comprend un taux massique d'au moins 1% et d'au plus 100% en unités insaturées par rapport à la masse total du polymère.
- 30 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce le polymère insaturé est choisi parmi

- les polybutadiènes (en abrégé "BR"),
- les polyisoprènes (IR) de synthèse,
- le caoutchouc naturel (NR),
- les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, les copolymères d'éthylène-diène, plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les copolymères d'éthylène-butadiène (EBR), et
- les mélanges de ces polymères.

11 - Polymère diénique comprenant des unités portant une fonction époxyde pendante le long de la chaîne et liée à celle-ci par l'intermédiaire d'un atome de silicium.

12 - Polymère selon la revendication 11, caractérisé en ce que la fonction époxyde pendante le long de la chaîne répond à la formule 2



Formule 2

Avec

- avec  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, étant chacun un groupement alkyle en  $C_1-C_5$ , aryle en  $C_6-C_{14}$ , alkyle aromatique  $C_7-C_{11}$ ;
- $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, étant chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_5$ , aryle en  $C_6-C_{14}$ , alkyle aromatique  $C_7-C_{11}$ , et préférentiellement un atome d'hydrogène;
- Y est un groupement pontant avec une valence égale à  $i+1$  ; et
- i est un nombre entier d'une valeur allant de 1 à 3, et préférentiellement 1;
- \* désigne un point de liaison avec la chaîne polymère.

13 - Polymère selon la revendication selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend des unités portant une fonction époxyde pendante le long de la chaîne et liée à celle-ci par l'intermédiaire d'un atome de silicium, selon un taux molaire d'au moins 0,1% et d'au plus 20%, et des unités non époxydées selon un taux molaire d'au plus 99,9% et d'au moins 80%, les taux molaires étant mesurés par rapport au polymère.

- 14 - Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités non époxydées comprennent des unités issues d'au moins un monomère diène conjugué, tel que le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-  
5 1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène ou le 2,4-hexadiène.
- 15 - Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités non époxydées comprennent des unités issues d'au moins une mono-oléfine, telle que l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isobutylène.
- 10 16 - Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités non époxydées comprennent des unités issues d'au moins monomère éthyléniquement insaturé, tel qu'un monomère vinylaromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone, un monomère nitrile vinylique ayant 3 à 12 atomes de carbone ou un monomère ester acrylique dérivé de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec un alcool  
15 ayant 1 à 12 atomes de carbone.
- 17 - Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des fonctions époxydes tel que préparé selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou tel que défini dans l'une quelconque des revendications 11 à 16 et au moins une charge renforçante.
- 20 18 - Pneumatique dont un de ses éléments constitutifs comprend une composition de caoutchouc selon la revendication 17.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 794200  
FR 1362946

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 422 251 A2 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 26 mai 2004 (2004-05-26) * alinéa [0039] - alinéa [0040] * * exemple 18 *	1-10,17,18	C08C19/25 C08L9/06 B60C1/00
X	MALIK, RANJIT ET AL: "Epoxy graft functionalization of poly(butadiene)", JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, PURE AND APPLIED CHEMISTRY, A34(2), 247-263 CODEN: JSPCE6; ISSN: 1060-1325, 1997, XP009180229, DOI: 10.1080/10601329708014953 * page 249 *	1-10,17,18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08C C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 septembre 2014		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION**  
**FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 794200  
FR 1362946

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

## 1. revendications: 1-10(complètement); 17, 18(en partie)

- Procédé de synthèse d'un polymère diénique comportant des fonctions époxyde pendantes le long de la chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de modification d'un polymère insaturé comprenant des insaturations le long de la chaîne par hydrosilylation, en faisant réagir le polymère insaturé avec un hydrogénosilane époxydé de formule 1 en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation.
- Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des fonctions époxydes tel que préparé selon ledit procédé et au moins une charge renforçante.
- Pneumatique dont un de ses éléments constitutifs comprend ladite composition.

---

## 2. revendications: 11-16(complètement); 17, 18(en partie)

- Polymère diénique comprenant des unités portant une fonction époxyde pendante le long de la chaîne et liée à celle-ci par l'intermédiaire d'un atome de silicium.
- Composition de caoutchouc comprenant ledit polymère diénique et au moins une charge renforçante.
- Pneumatique dont un de ses éléments constitutifs comprend ladite composition.

---

La première invention a été recherchée.

Le concept inventif commun liant les deux inventions est un polymère diénique comprenant des unités portant une fonction époxyde pendante le long de la chaîne et liée à celle-ci par l'intermédiaire d'un atome de silicium.

Un tel polymère est décrit dans l'art antérieur, par exemple dans le document EP1422251 (voir exemple 18) qui décrit le produit de la réaction d'hydrosilylation entre le 1-[2-(3-[7-oxabicyclo[4.1.0]heptyl])ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane et les doubles liaisons C=C pendantes le long de la chaîne d'un polymère diénique.

Ce polymère diénique n'est donc pas nouveau et ne peut dès lors constituer un concept inventif commun liant les deux inventions. La présente demande manque donc d'unité d'invention.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1362946 FA 794200**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-09-2014**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 1422251	A2	26-05-2004	EP 1422251 A2	26-05-2004
			JP 2004197079 A	15-07-2004
			KR 20040044347 A	28-05-2004
			MY 140722 A	15-01-2010
			TW 1235162 B	01-07-2005
			US 2004097651 A1	20-05-2004
			US 2004242796 A1	02-12-2004
-----				