

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 juin 2015 (25.06.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2015/091855 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
C08C 19/25 (2006.01) C08C 19/44 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2014/078557
- (22) Date de dépôt international :  
18 décembre 2014 (18.12.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1362870 18 décembre 2013 (18.12.2013) FR
- (71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 cours Sablon, F-63000 Clermont Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : DIRE, Charlotte; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). MARECHAL, Jean-Marc; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). DORATO, Margarita; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).
- (74) Mandataire : ZAPALOWICZ, Francis; Casalonga & Associates, 8 Avenue Percier, F-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 AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING SAME

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

(57) Abstract : The invention relates to a modified diene elastomer comprising (i) 40 to 80 % by weight, relative to the total weight of said modified diene elastomer, of the species functionalised at the end of the chain by an alkylalkoxysilane group, optionally partially or totally hydrolysed to silanol, having a primary, secondary or tertiary amine function, and linked to the elastomer via the silicon atom, (ii) 5 to 45 % by weight, relative to the total weight of the modified diene elastomer, of the species functionalised in the middle of the chain by an alkylalkoxysilane group, optionally partially or totally hydrolysed to silanol, having a primary, secondary or tertiary amine function, and for which the silicon atom links the two parts of the chain, (iii) 3 to 30 % by weight, relative to the total weight of the modified diene elastomer, of the star species having three branches comprising a silane functional group, having a primary, secondary or tertiary amine function, and for which the silicon atom links the three branches of the chain. The invention also relates to a preparation method of such a diene elastomer, a composition containing it, as well as a semi-finished article and a tyre comprising said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne un élastomère diénique modifié comprenant (i) 40 à 80 % en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction aminé primaire, secondaire ou tertiaire, et lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium, (ii) 5 à 45 % en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en milieu de chaîne par un groupement alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction aminé primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les deux morceaux de la chaîne, (iii) 3 à 30 % en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce étoilée trois branches contenant un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction aminé primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les trois branches de la chaîne. L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel élastomère diénique, une composition le comprenant, ainsi qu'un article semi-fini et un pneumatique comprenant cette composition.



WO 2015/091855 A1

## **Elastomère diénique modifié et composition de caoutchouc le contenant**

5 L'invention se rapporte à un élastomère diénique modifié par des agents de fonctionnalisation de type di- et trialkoxy silanes porteurs de fonctions amines. L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel élastomère diénique, une composition le comprenant, ainsi qu'un article semi-fini et un pneumatique comprenant cette composition.

10 Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant une hystérèse aussi faible que possible. Cette réduction de l'hystérèse est un objectif permanent qui doit toutefois se faire en conservant l'aptitude à la mise en œuvre, en particulier à cru, des mélanges de façon à pouvoir les utiliser en tant que compositions de caoutchouc pour la fabrication de divers produits 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

15

20 résistance au roulement réduite.

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 ou bien l'utilisation d'amorceurs fonctionnels, le but étant d'obtenir une bonne interaction entre le polymère ainsi

25

modifié et la charge, qu'il s'agisse du noir de carbone ou d'une charge inorganique renforçante.

À titre d'illustration de cet art antérieur, on peut mentionner l'utilisation d'élastomères diéniques fonctionnalisés par des composés alcoxysilane porteur d'une fonction amine.

30

On peut citer le brevet FR2867477A1 qui revendique la fonctionnalisation en extrémité de chaîne avec des composés de type

(dialkylaminoalkyl)trialcoxysilane ainsi qu'une composition de caoutchouc à base de silice ou de noir de carbone. On peut également citer les brevets US8071689B2 et US8106130B2 qui revendiquent respectivement, pour l'un la fonctionnalisation en extrémité de chaîne avec un composé trialcoxysilane portant un groupement azoté, l'atome d'azote étant inclus dans un hétérocycle aromatique substitué ou non substitué, et pour l'autre, avec un alcoxysilane porteur d'une fonction amine possédant au moins un groupement alcoxysilyl et au moins deux groupements amine tertiaire.

10 Dans le brevet US7807747B2, il est proposé d'améliorer la processabilité (aspect mélange après passage sur outils à cylindres) des mélanges crus contenant des élastomères fonctionnalisés avec des composés du type aminoalcoxysilane et synthétisés selon un procédé discontinu. La stratégie consiste à ajouter le composé  
15 aminoalcoxysilane, de préférence du type (aminoalkyl)trialcoxysilane, en deux temps lors de l'étape de fonctionnalisation : i) 1<sup>er</sup> ajout en quantité telle que le rapport molaire  $n((\text{aminoalkyl})\text{trialcoxysilane})/n(\text{amorceur à base de métal alcalin})$  soit compris entre 0,05 et 0,35, ii) puis 2<sup>nd</sup> ajout en quantité telle que le rapport molaire final  $n((\text{aminoalkyl})\text{trialcoxysilane})/n(\text{amorceur à base de métal alcalin})$  soit supérieur ou égal à 0,5. Ce procédé permet l'obtention d'un mélange élastomère diénique fonctionnel comprenant 40 à 80 % en masse d'élastomère fonctionnalisé en extrémité de chaîne, 5 à 45 % en masse d'élastomère fonctionnalisé en milieu de chaîne et 3 à 30 % en masse d'élastomère étoilé (étoiles 3 branches).

25 Ces élastomères fonctionnalisés ont été décrits dans l'art antérieur comme efficaces pour réduire l'hystérèse. Néanmoins, il s'avère que la viscosité Mooney de tels élastomères n'est pas toujours stable au stockage, ce qui peut engendrer des problèmes de robustesse industrielle.

30 Différentes stratégies ont été expérimentées afin de stabiliser la viscosité Mooney au stockage d'élastomères portant des groupements fonctionnels alcoxysilane. À titre illustratif, on peut citer le brevet EP0299074B1 revendiquant l'utilisation d'alcoxysilanes

particuliers (Si(OR)<sub>x</sub> avec R = groupement non hydrolysable contenant 4 à 20 carbones). On peut également citer le brevet EP0801078B1 revendiquant l'ajout d'un acide carboxylique à la solution d'élastomère, avec un ratio molaire n(acide carboxylique)/n(amorceur de polymérisation anionique) compris entre 0,8 et 1,2, avant l'étape de stripping afin de neutraliser la basicité apportée par l'amorceur de polymérisation anionique et minimiser l'hydrolyse des groupements alcoxysilane. Dans le brevet EP1198506B1, il est proposé d'ajouter un composé du type alkylalcoxysilane (R<sup>1</sup><sub>n</sub>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>4-n</sub>) dans la solution d'élastomère, avant l'étape de stripping, avec un ratio molaire n(R<sup>1</sup><sub>n</sub>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>4-n</sub>)/n(Polymère-SiOR') élevé (20/1) afin de favoriser la réaction entre l'alkylalcoxysilane et le polymère qui se trouve sous sa forme hydrolysée, Polymère-SiOH, au stripping. Enfin, on peut citer le brevet EP1237934B1 qui revendique l'ajout d'un alcool à chaîne longue dans la solution d'élastomère, avant l'étape de stripping, afin de minimiser les réactions d'hydrolyse au stripping et par conséquent la formation de liaisons Si-O-Si.

Au vu de l'état de la technique, il existe un besoin de fournir un élastomère fonctionnalisé en vue de l'obtention de compositions de caoutchouc possédant un compromis hystérèse / processabilité de la composition de caoutchouc amélioré, tout en améliorant la stabilité au stockage de la viscosité Mooney de l'élastomère fonctionnalisé entrant dans sa composition.

Le but de la présente invention est donc de proposer une telle composition. Un objectif est en particulier de proposer un élastomère fonctionnalisé interagissant de manière satisfaisante avec la charge renforçante d'une composition de caoutchouc le contenant afin d'en diminuer l'hystérèse, tout en améliorant la processabilité et la stabilité au stockage de la viscosité Mooney de l'élastomère.

Ce but est atteint en ce que les demanderesse viennent de découvrir de manière surprenante au cours de leur recherches qu'un élastomère diénique modifié comprenant

(i) 40 à 80% en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en bout de

chaîne par un groupement alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium,

5 (ii) 5 à 45% en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en milieu de chaîne par un groupement alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les  
10 deux morceaux de la chaîne,

(iii) 3 à 30% en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce étoilée trois branches contenant un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie  
15 les trois branches de la chaîne, permettait de diminuer l'hystérèse, tout en améliorant la processabilité et la stabilité au stockage de la viscosité Mooney.

L'invention a donc pour objet un élastomère diénique modifié comprenant

20 (i) 40 à 80% en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et lié à l'élastomère  
25 par l'intermédiaire de l'atome de silicium,

(ii) 5 à 45% en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en milieu de chaîne par un groupement alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine  
30 primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les deux morceaux de la chaîne,

(iii) 3 à 30% en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce étoilée trois branches contenant un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction

amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les trois branches de la chaîne.

L'invention a également pour objet un procédé de synthèse dudit élastomère diénique modifié.

5 Un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc renforcée à base au moins d'une charge renforçante et d'une matrice élastomère comprenant au moins ledit élastomère diénique modifié.

10 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  
15 valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

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

Lorsque l'espèce élastomérique possède un groupement fonctionnel alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, en un bout de chaîne, on dira alors  
30 que l'espèce est fonctionnalisée en bout ou extrémité de chaîne. L'atome de silicium de ce groupement est directement lié à la chaîne de l'élastomère diénique et n'est substitué que par un seul groupement alcoxy, en plus du radical alkyl et du groupement comprenant la fonction amine.

Lorsque l'espèce élastomérique possède un groupement fonctionnel alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, au sein de sa chaîne élastomère, l'atome de silicium de ce groupement liant les deux morceaux de la chaîne de l'élastomère diénique, on dit que l'élastomère est couplé ou encore fonctionnalisé en milieu de chaîne, par opposition à la position "en extrémité de chaîne" et bien que le groupement ne se situe pas précisément au milieu de la chaîne élastomère.

Lorsqu'un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, est central auquel trois chaînes ou branches élastomères sont liées formant une structure en étoile de l'élastomère, on dira alors que l'espèce est étoilée. L'atome de silicium de ce groupement lie les trois branches de l'élastomère diénique modifié entre elles.

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

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

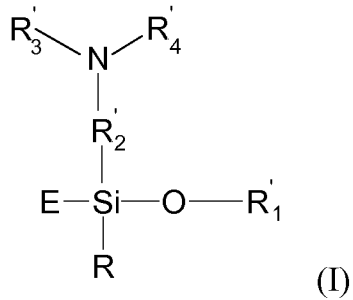
A titre de diènes conjugués utilisables dans le procédé conforme à l'invention conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3 di(alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 2,4 hexadiène, etc.

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

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

L'espèce (i) fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium, répond de préférence à la formule (I) suivante :

30



dans laquelle :

- E désigne l'élastomère diénique,
- 5 - R désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle,
- R<sub>1</sub>' désigne, en fonction du degré d'hydrolyse, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle,
- 10 - R<sub>2</sub>' est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence aliphatique linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,
- 15 - R<sub>3</sub>' et R<sub>4</sub>', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors R<sub>3</sub>' et R<sub>4</sub>' forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.
- 20

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

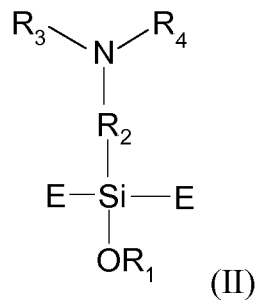
- R représente un radical méthyle,
- R<sub>1</sub>' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, de préférence un atome d'hydrogène,

- R<sub>2</sub>' représente le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,
- R<sub>3</sub>' et R<sub>4</sub>', identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un radical méthyle ou éthyle, de préférence méthyle.

5

L'espèce (ii) fonctionnalisée en milieu de chaîne par un groupement alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les deux morceaux de la chaîne, répond de préférence à la formule (II) suivante :

10



15

dans laquelle :

- E désigne l'élastomère diénique,
- R<sub>1</sub> désigne, en fonction du degré d'hydrolyse, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence aliphatique linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,
- R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-

20

25

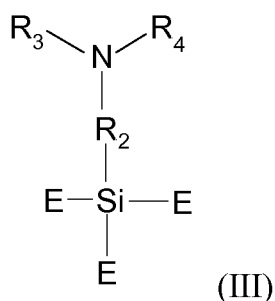
5 C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

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

- 10 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, de préférence un atome d'hydrogène,
- R<sub>2</sub> représente le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,
- R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un radical méthyle ou éthyle, de préférence méthyle.

15 L'espèce (iii) étoilée trois branches contenant un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les trois branches de la chaîne, répond de préférence à la formule (III) suivante :

20



dans laquelle R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont tels que définis précédemment.

25 Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent sont combinables entre eux.

L'élastomère diénique modifié selon l'invention peut être préparé selon un procédé incluant la modification de l'élastomère par réaction d'un élastomère diénique vivant sur deux agents de

fonctionnalisation appropriés. Un tel procédé fait également l'objet de l'invention.

Ainsi, selon l'invention, l'élastomère diénique modifié est obtenu par le procédé comprenant les étapes suivantes :

5 1) polymérisation anionique d'au moins un diène conjugué en présence d'un initiateur de polymérisation pour former un élastomère diénique vivant, puis

10 2) ajout à l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape 1) d'un composé trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire, le rapport molaire trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire / initiateur de polymérisation variant de 0,05 à 0,35, puis

15 3) ajout à la solution d'élastomère obtenue à l'issue de l'étape 2) d'un composé alkyldialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire, le rapport molaire alkyldialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire / initiateur de polymérisation utilisé à l'étape 1) étant supérieur ou égal à 0,8.

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

25 Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une liaison carbone-lithium ou azote-lithium. Des composés représentatifs sont les organolithiens aliphatiques tels que l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc.; les amidures de lithium obtenus à partir d'une amine secondaire et plus  
30 particulièrement ceux obtenus à partir d'une amine secondaire cyclique, telle que la pyrrolidine ou l'hexaméthylèneimine.

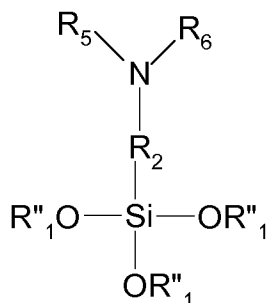
La polymérisation est de préférence effectuée en présence d'un solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-

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

La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu. On effectue généralement la polymérisation à une température comprise entre 20 °C et 150 °C et de préférence voisine de 30 °C à 110 °C.

La deuxième étape du procédé selon l'invention consiste en la modification de l'élastomère diénique vivant, obtenu à l'issue de l'étape de polymérisation anionique, selon des conditions opératoires favorisant les réactions d'étoilage et de couplage de l'élastomère diénique par un agent de fonctionnalisation de type trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire

Ce composé trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire répond de préférence à la formule (IV) suivante :



(IV)

dans laquelle

- les radicaux  $R_1''$ , linéaires ou ramifiés, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$ , de préférence en  $C_1$ - $C_4$ , mieux un radical méthyle ou éthyle,

-  $R_2$  est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en  $C_1$ - $C_{18}$ , ou aromatique en  $C_6$ - $C_{18}$ , de préférence aliphatique linéaire en  $C_1$ - $C_6$ , de

préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,

- 5 - R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un radical trialkyle silyl, les groupements alkyle, identiques ou différents, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

10 On peut citer à titre d'agent de fonctionnalisation les (N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes, les (N-alkylaminopropyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine secondaire est protégée par un groupement trialkyle silyl et les aminopropyltrialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyle silyl.

Selon des variantes, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-dipropylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-dipropylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-dibutylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-dibutylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-dipentylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-dipentylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-dihexylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-dihexylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(hexaméthylèneaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(hexaméthylèneaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(morpholinopropyl)triméthoxysilane, le 3-(morpholinopropyl)triéthoxysilane, le 3-(piperidinopropyl)triméthoxysilane, le 3-

(piperidinopropyl)triéthoxysilane. Préférentiellement, l'agent de couplage est alors le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane.

Selon d'autres variantes, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane. Préférentiellement, l'agent de couplage est alors le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane.

Selon d'autres variantes encore, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane et le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane. Préférentiellement, l'agent de couplage est alors le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane.

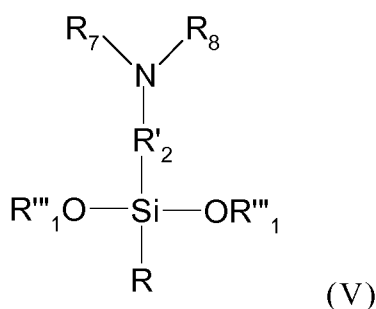
Le mélangeage du polymère diénique vivant et du composé trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire peut être réalisé par tout moyen approprié. Le temps de réaction entre le polymère diénique vivant et composé aminotrialcoxysilane peut être compris entre 10 secondes et 2 heures.

La deuxième étape du procédé selon l'invention conduit à la formation de l'espèce (ii) fonctionnalisée en milieu de chaîne par un groupement alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les deux morceaux de la chaîne, et de l'espèce (iii) étoilée trois branches contenant un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les trois branches de la chaîne.

La troisième étape du procédé selon l'invention consiste en la modification de l'élastomère diénique vivant selon des conditions opératoires favorisant une réaction de fonctionnalisation en bout de chaîne de l'élastomère diénique par un agent de fonctionnalisation de type alkyldialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire.

Ce composé alkyldialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire répond à la formule (V) suivante :

10



dans laquelle

15

- R désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle,

20

- les radicaux R''<sub>1</sub>, identiques ou différents entre eux, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle,

25

- R'<sub>2</sub> est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence aliphatique linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,

- R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un radical trialkyle silyl, les groupements alkyle, identiques ou différents, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical

alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

On peut citer à titre d'agent de fonctionnalisation les (N,N-dialkylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes, les (N-alkylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes dont la fonction amine secondaire est protégée par un groupement trialkyle silyl et les (aminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyle silyl.

Selon des variantes, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(N,N-diéthylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-diéthylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(N,N-dipropylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-dipropylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(N,N-dibutylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-dibutylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(N,N-dipentylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-dipentylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(N,N-dihexylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-dihexylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(hexaméthylèneaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(hexaméthylèneaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(morpholinopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(morpholinopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(piperidinopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(piperidinopropyl)(méthyl)diéthoxysilane. Préférentiellement, l'agent de couplage est alors le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane.

Selon d'autres variantes, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane, le 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane, le 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane. Préférentiellement, l'agent de couplage est alors le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane.

Selon d'autres variantes encore, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane et le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diéthoxysilane. Préférentiellement, l'agent de couplage est alors le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane. La troisième étape du procédé selon l'invention conduit à la formation de l'espèce (i) fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium.

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

Selon des variantes de ce procédé, ces étapes comprennent une étape de stripping en vue de récupérer l'élastomère issu des étapes antérieures sous forme sèche. Cette étape de stripping peut avoir notamment pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilane hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

Selon d'autres variantes de ce procédé, ces étapes comprennent une étape spécifique d'hydrolyse dédiée à l'hydrolyse de tout ou partie des fonctions alcoxysilane hydrolysables de l'élastomère diénique

modifié pour les transformer en fonctions silanol. Cette étape d'hydrolyse totale ou partielle peut être mise en œuvre de manière connue en soi, avant une éventuelle étape de stripping, par adjonction d'un composé acide ou basique. De telles étapes d'hydrolyse sont  
5 décrites par exemple dans le document EP 2 266 819 A1.

Selon d'autres variantes de ce procédé, ces étapes comprennent une étape spécifique de déprotection de l'amine primaire ou de l'amine secondaire lorsqu'au moins un des deux agents de fonctionnalisation utilisé est porteur d'une fonction amine primaire ou secondaire  
10 protégée. Cette étape est mise en œuvre après les deux étapes de fonctionnalisation, avant une éventuelle étape de stripping. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement amine protégé avec un acide, une base, un dérivé fluoré tel que le fluorure de tétrabutylammonium, un sel d'argent tel que le  
15 nitrate d'argent, etc ... pour déprotéger cette ou ces fonction(s) amine. Ces différentes méthodes sont décrites dans l'ouvrage « Protective Groups in Organic Synthesis, T. W. Green, P. G. M. Wuts, Third Edition, 1999 ». Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilane hydrolysables  
20 de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

Du fait de l'effet reconnu des fonctions qu'il porte sur l'hystérèse et la processabilité de compositions de caoutchouc renforcée, l'élastomère diénique modifié selon l'invention est  
25 avantageusement utilisé dans des compositions de caoutchouc renforcées notamment destinées à la fabrication de pneumatiques.

Ainsi, un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçante et une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère diénique  
30 modifié tel que décrit plus haut. Il doit être entendu que la composition de caoutchouc peut comprendre 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.

5 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  
10 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  
15 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.

20 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.

25 Ainsi, de préférence, la matrice élastomère comprend à titre majoritaire l'élastomère diénique modifié selon l'invention.

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  
30 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.

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

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

5 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.

10 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 activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre, 15 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 20 dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

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

30 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.

En raison de l'amélioration du compromis hystérèse / processabilité d'une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention et stabilité au stockage de la viscosité Mooney de l'élastomère qui entre dans sa composition, on notera qu'une telle composition peut constituer tout produit semi-fini du pneumatique et tout particulièrement la bande de roulement.

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

## Exemples

### **Mesures et tests utilisés**

#### Chromatographie d'exclusion stérique haute résolution

La technique de SEC haute résolution est utilisée pour déterminer les pourcentages massiques des différentes populations de chaînes présentes dans un échantillon de polymère.

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<sup>-1</sup>. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection.

L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance 2695". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,2 ml.min<sup>-1</sup>, la température du système de 35 °C. Un jeu de trois colonnes identiques en série est utilisé (Shodex, longueur 300 mm, diamètre 8 mm). Le nombre de plateaux théoriques du jeu de colonnes est supérieur à 22 000. Le volume injecté de la solution de

l'échantillon de polymère est 50 µL. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2414" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER".

5 Les masses molaires calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée pour des SBR de microstructure suivante : 25 % massique de motifs type styrène, 23 % massique de motifs type 1,2 et 50 % massique de motifs type 1,4-trans.

#### Viscosité Mooney

10

Les viscosités Mooney  $ML_{(1+4)100}$  °C des élastomères sont mesurées selon la norme ASTM D-1646.

15 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 est moulé 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  
20 plasticité Mooney  $ML_{(1+4)}$  est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 N.m).

#### Calorimétrie différentielle

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

#### Spectroscopie proche infrarouge (NIR)

30

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

### Exemples de préparation d'élastomères modifiés

#### 20 Préparation du polymère A – Polymère selon l'invention

Dans un réacteur de 90 litres, maintenu sous une pression d'azote d'environ 2 bars, contenant 45,5 kg de méthylcyclohexane, sont injectés 2,0 kg de styrène et 4,7 kg de butadiène ainsi que 318 mL d'une solution de tetrahydrofurfuryl ether à 0,0708  $\text{mol.L}^{-1}$  dans le méthylcyclohexane. Après neutralisation des impuretés dans la solution à polymériser par addition de n-butyllithium, sont ajoutés 644 mL de n-butyllithium à 0,059  $\text{mol.L}^{-1}$  dans le méthylcyclohexane. La polymérisation est conduite à 40 °C.

30 Après 70 minutes, le taux de conversion des monomères atteint 90 %. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 140 °C, sous la pression réduite de 200 mmHg. 147 mL d'une solution de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane à 0,0516  $\text{mol.L}^{-1}$  dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant.

Après 15 minutes de réaction à 40 °C, 190 mL d'une solution de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)(méthyl)diméthoxysilane à 0,08 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthylcyclohexane sont ensuite ajoutés à cette solution de polymère. Après 15 minutes de réaction à 40 °C, la solution est antioxydée par addition de 0,8 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,2 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Le copolymère ainsi traité est séparé de sa solution par dévolatilisation.

10 Le pourcentage massique de chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne, déterminé par la technique de SEC haute résolution, est de 50 %, celui des chaînes fonctionnalisées en milieu de chaîne est de 20 % et celui des chaînes étoilées 3 branches est de 30 %. La viscosité Mooney du polymère A est de 70.

15 La microstructure de ce copolymère est déterminée par la méthode NIR : le taux massique de motifs 1,4-trans est de 22 %, celui de motifs 1,4-cis est de 19 % et celui de motifs 1,2 est de 59 %, chacun de ces trois taux se rapportant aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 27 %.

20 La température de transition vitreuse de ce copolymère est de -23 °C.

**Préparation du polymère B – Polymère non conforme à l'invention**

25 Dans un réacteur de 90 litres, maintenu sous une pression d'azote d'environ 2 bars, contenant 45,3 kg de méthylcyclohexane, sont injectés 2,0 kg de styrène et 4,7 kg de butadiène ainsi que 354 mL d'une solution de tétrahydrofurfuryl éther à 0,0695 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthylcyclohexane. Après neutralisation des impuretés dans la solution à polymériser par addition de n-butyllithium, sont ajoutés 644 mL de n-butyllithium à 0,059 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthylcyclohexane. La polymérisation est conduite à 40 °C.

Après 70 minutes, le taux de conversion des monomères atteint 90 %. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 140 °C, sous la pression réduite de 200 mmHg. 147 mL d'une solution de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane à 0,0516 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant. Après 15 minutes de réaction à 40 °C, 294 mL d'une solution de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane à 0,0516 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthylcyclohexane sont ensuite ajoutés à cette solution de polymère. Après 15 minutes de réaction à 40 °C, la solution est antioxydée par addition de 0,8 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,2 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Le copolymère ainsi traité est séparé de sa solution par dévolatilisation.

Le pourcentage massique de chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne, déterminé par la technique de SEC haute résolution, est de 50 %, celui des chaînes fonctionnalisées en milieu de chaîne est de 20 % et celui des chaînes étoilées 3 branches est de 30 %. La viscosité Mooney du polymère B est de 72.

La microstructure de ce copolymère est déterminée par la méthode NIR : le taux massique de motifs 1,4-trans est de 21 %, celui de motifs 1,4-cis est de 19 % et celui de motifs 1,2 est de 60 %, chacun de ces trois taux se rapportant aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 28 %.

La température de transition vitreuse de ce copolymère est de – 22 °C.

### Résultats

L'évolution de la viscosité Mooney au cours du temps de ces polymères a été évaluée lors d'un stockage dans des conditions usuelles.

Des échantillons des polymères A et B ont été enveloppés sous film de polyéthylène perméable à l'air et stockés à une température de 25 °C, à pression atmosphérique et à l'abri de la lumière.

5 Des mesures de viscosité Mooney ont été réalisées à intervalles de temps tels qu'ils apparaissent dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Temps (j)	Mooney	
	Polymère A	Polymère B
0	70	72
4	70	79
7	70	84
11	70	89
15	70	94
19	70	98
30	71	/
60	74	/

10 Dans le Tableau 1, "/" signifie qu'aucune mesure de Mooney n'a été réalisée (valeurs mesurées peu fiables au-delà de 100).

15 On constate que le polymère A, élastomère diénique modifié selon l'invention ne subit aucune évolution de la viscosité Mooney lors de la période de stockage s'étalant sur 60 jours, contrairement au polymère B témoin qui voit sa viscosité Mooney augmenter de 26 unités Mooney à l'issue de 19 jours de stockage.

## REVENDICATIONS

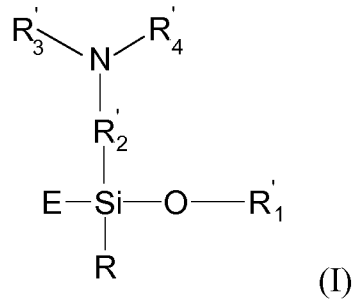
1. Elastomère diénique modifié comprenant

5 (i) 40 à 80 % en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium,

10 (ii) 5 à 45 % en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce fonctionnalisée en milieu de chaîne par un groupement alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les deux morceaux de la chaîne,

15 (iii) 3 à 30 % en poids, par rapport au poids total dudit élastomère diénique modifié, de l'espèce étoilée trois branches contenant un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les trois branches de la chaîne.

20 2. Elastomère diénique modifié selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'espèce (i) fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement alkylalcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et lié à l'élastomère par  
25 l'intermédiaire de l'atome de silicium, répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

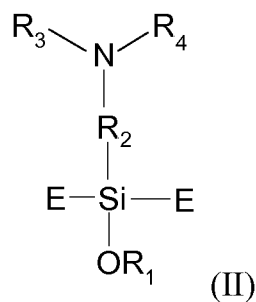
- E désigne l'élastomère diénique,
- 5 - R désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle,
- R<sub>1</sub>' désigne, en fonction du degré d'hydrolyse, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle,
- 10 - R<sub>2</sub>' est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence aliphatique linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,
- 15 - R<sub>3</sub>' et R<sub>4</sub>', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors R<sub>3</sub>' et R<sub>4</sub>' forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.
- 20

3. Elastomère diénique modifié selon la revendication 2 caractérisé en ce que R<sub>1</sub>' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, de préférence un atome d'hydrogène.

4. Elastomère diénique modifié selon la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que R<sub>2</sub>' représente le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>.

5. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que R<sub>3</sub>' et R<sub>4</sub>', identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un radical méthyle ou éthyle, de préférence méthyle.

5 6. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'espèce (ii) fonctionnalisée en milieu de chaîne par un groupement alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont  
10 l'atome de silicium lie les deux morceaux de la chaîne, répond à la formule (II) suivante :



15

dans laquelle :

- E désigne l'élastomère diénique,
  - R<sub>1</sub> désigne, en fonction du degré d'hydrolyse, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence aliphatique linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,
  - R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-
- 20
- 25

C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

5

7. Elastomère diénique modifié selon la revendication 6 caractérisé en ce que R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, de préférence un atome d'hydrogène.

10

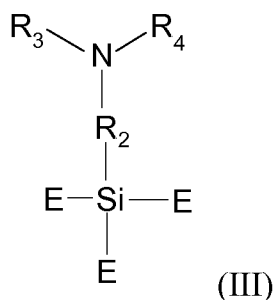
8. Elastomère diénique modifié selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que R<sub>2</sub> représente le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>.

15

9. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un radical méthyle ou éthyle, de préférence méthyle.

20

10. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 caractérisé en ce que l'espèce (iii) étoilée trois branches contenant un groupement fonctionnel silane, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dont l'atome de silicium lie les trois branches de la chaîne, répond à la formule (III) suivante :



25

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 vinylaromatique, notamment un SBR.

12. Procédé de préparation d'un élastomère diénique modifié tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

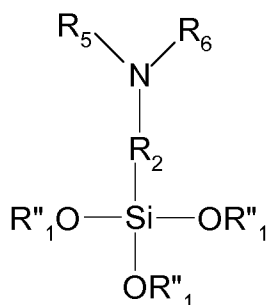
5 1) polymérisation anionique d'au moins un diène conjugué en présence d'un initiateur de polymérisation pour former un élastomère diénique vivant, puis

10 2) ajout à l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape 1) d'un composé trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire, le rapport molaire trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire / initiateur de polymérisation variant de 0,05 à 0,35, puis

15 3) ajout à la solution d'élastomère obtenue à l'issue de l'étape 2) d'un composé alkyldialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire, le rapport molaire alkyldialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire / initiateur de polymérisation utilisé à l'étape 1) étant supérieur ou égal à 0,8.

20 13. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation est choisi parmi les composés alkyllithien.

25 14. Procédé de préparation selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le composé trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire répond à la formule

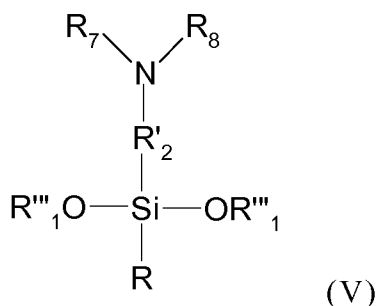


(IV)

dans laquelle

- les radicaux  $R_1''$ , linéaires ou ramifiés, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_4$ , mieux un radical méthyle ou éthyle,
- 5 -  $R_2$  est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en  $C_1-C_{18}$ , ou aromatique en  $C_6-C_{18}$ , de préférence aliphatique linéaire en  $C_1-C_6$ , de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en  $C_3$ ,
- 10 -  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un radical trialkyle silyl, les groupements alkyle, identiques ou différents, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1-C_{18}$ , de préférence en  $C_1-C_4$ , de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors
- 15  $R_5$  et  $R_6$  forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le composé  
20 alkyldialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire répond à la formule (V) suivante :



25

dans laquelle

- R désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle,
- 5 - les radicaux R<sub>1</sub>'', identiques ou différents entre eux, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub>' est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou aromatique en 10 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence aliphatique linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C<sub>3</sub>,
- R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un radical trialkyle silyl, les groupements alkyle, identiques ou 15 différents, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, 20 de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

16. 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 dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

25 17. Composition de caoutchouc selon la revendication 16, caractérisée en ce que la matrice élastomère comprend à titre majoritaire l'élastomère diénique modifié tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

30

18. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon l'une quelconque des revendications 16 à 17.
- 5 19. Pneumatique caractérisé en ce qu'il comporte un article semi-fini tel que défini dans la revendication 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/078557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08C19/25 B60C1/00 C08C19/44 C08L15/00 C08L19/00  
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)  
C08C B60C C08L

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 2 930 554 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 October 2009 (2009-10-30) claims 1,2,19; examples 1-5 -----	1-19
A	FR 2 915 202 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 October 2008 (2008-10-24) the whole document ----- -/--	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  20 March 2015	Date of mailing of the international search report  02/04/2015
--	--

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  Höfler, Thomas
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/078557

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LEE J S ET AL: "A NEW METHODOLOGY FOR THE SYNTHESIS OF STAR POLYMERS UTILIZING THE REACTION OF LIVING POLYMERS WITH ALKOXY-SILYL-FUNCTIONALIZED POLYMERS", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 37, no. 17, 24 August 2004 (2004-08-24), pages 6385-6394, XP001200894, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA049733K the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
A	<p>HWANG J ET AL: "Synthesis of 4-, 8-, 12-arm star-branched polybutadienes with three different chain-end functionalities using a functionalized initiator", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 45, no. 3, 1 February 2004 (2004-02-01), pages 873-880, XP004483673, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2003.11.047 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
A	<p>FR 2 951 178 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 15 April 2011 (2011-04-15) the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
A	<p>FR 2 967 679 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 May 2012 (2012-05-25) the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2014/078557

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2930554	A1	30-10-2009	CN 102015799 A	13-04-2011
			EA 201071242 A1	30-06-2011
			EP 2285852 A1	23-02-2011
			FR 2930554 A1	30-10-2009
			JP 2011518934 A	30-06-2011
			KR 20110021821 A	04-03-2011
			US 2011178233 A1	21-07-2011
			WO 2009133068 A1	05-11-2009
-----				
FR 2915202	A1	24-10-2008	BR PI0810117 A2	21-10-2014
			CN 101674946 A	17-03-2010
			EA 200970966 A1	30-04-2010
			EP 2139703 A1	06-01-2010
			FR 2915202 A1	24-10-2008
			JP 5599704 B2	01-10-2014
			JP 2010525087 A	22-07-2010
			KR 20100021414 A	24-02-2010
			US 2010184912 A1	22-07-2010
			WO 2008141702 A1	27-11-2008
-----				
FR 2951178	A1	15-04-2011	CN 102549019 A	04-07-2012
			EP 2486065 A1	15-08-2012
			FR 2951178 A1	15-04-2011
			JP 2013507468 A	04-03-2013
			KR 20120093269 A	22-08-2012
			RU 2012118621 A	20-11-2013
			US 2012252928 A1	04-10-2012
			WO 2011042507 A1	14-04-2011
-----				
FR 2967679	A1	25-05-2012	CN 103221475 A	24-07-2013
			EP 2643406 A1	02-10-2013
			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
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/078557

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08C19/25 B60C1/00 C08C19/44 C08L15/00 C08L19/00 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) C08C B60C C08L		
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 2 930 554 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 octobre 2009 (2009-10-30) revendications 1,2,19; exemples 1-5 -----	1-19
A	FR 2 915 202 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 octobre 2008 (2008-10-24) le document en entier ----- -/--	1-19
<input checked="" 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  20 mars 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  02/04/2015
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  Höfler, Thomas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>LEE J S ET AL: "A NEW METHODOLOGY FOR THE SYNTHESIS OF STAR POLYMERS UTILIZING THE REACTION OF LIVING POLYMERS WITH ALKOXYSILYL-FUNCTIONALIZED POLYMERS", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 37, no. 17, 24 août 2004 (2004-08-24), pages 6385-6394, XP001200894, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA049733K le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
A	<p>HWANG J ET AL: "Synthesis of 4-, 8-, 12-arm star-branched polybutadienes with three different chain-end functionalities using a functionalized initiator", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 45, no. 3, 1 février 2004 (2004-02-01), pages 873-880, XP004483673, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2003.11.047 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
A	<p>FR 2 951 178 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 15 avril 2011 (2011-04-15) le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
A	<p>FR 2 967 679 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 mai 2012 (2012-05-25) le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/078557

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2930554	A1	30-10-2009	CN 102015799 A	13-04-2011
			EA 201071242 A1	30-06-2011
			EP 2285852 A1	23-02-2011
			FR 2930554 A1	30-10-2009
			JP 2011518934 A	30-06-2011
			KR 20110021821 A	04-03-2011
			US 2011178233 A1	21-07-2011
			WO 2009133068 A1	05-11-2009
-----				
FR 2915202	A1	24-10-2008	BR PI0810117 A2	21-10-2014
			CN 101674946 A	17-03-2010
			EA 200970966 A1	30-04-2010
			EP 2139703 A1	06-01-2010
			FR 2915202 A1	24-10-2008
			JP 5599704 B2	01-10-2014
			JP 2010525087 A	22-07-2010
			KR 20100021414 A	24-02-2010
			US 2010184912 A1	22-07-2010
			WO 2008141702 A1	27-11-2008
-----				
FR 2951178	A1	15-04-2011	CN 102549019 A	04-07-2012
			EP 2486065 A1	15-08-2012
			FR 2951178 A1	15-04-2011
			JP 2013507468 A	04-03-2013
			KR 20120093269 A	22-08-2012
			RU 2012118621 A	20-11-2013
			US 2012252928 A1	04-10-2012
			WO 2011042507 A1	14-04-2011
-----				
FR 2967679	A1	25-05-2012	CN 103221475 A	24-07-2013
			EP 2643406 A1	02-10-2013
			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
-----				