

(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
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/96443 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 77/26, 77/388, C08K 5/5425, 5/544, C08L 21/00

[FR/FR]; 538 Chemin de Wette-Fays, F-69300 Caluire
(FR). **TARDIVAT, Jean-Claude** [FR/FR]; 7, rue du
Docteur Chibret, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01856

(74) Mandataire : **TROLLIET, Maurice**; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon - BP 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(22) Date de dépôt international : 14 juin 2001 (14.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/07696 16 juin 2000 (16.06.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BAR-
RUEL, Pierre** [FR/FR]; 11, Chemin des Aubépines,
F-69160 Tassin la Demi-Lune (FR). **GUENNOUNI,
Nathalie** [FR/FR]; La Clairière, 5, rue de la Fondation
Dorothée Petit, F-69540 Irigny (FR). **PARISOT, Hervé**

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: USE OF AN ORGANOSILICON COMPOUND BEARING AT LEAST AN ACTIVATED DOUBLE ETHYLENE
BOND AS COUPLING AGENT IN RUBBER COMPOSITIONS COMPRISING A WHITE FILLER

(54) Titre : UTILISATION D'UN COMPOSE ORGANOSILICIQUE PORTEUR D'AU MOINS UNE DOUBLE LIAISON ETHY-
LENIQUE ACTIVEE COMME AGENT DE COUPLAGE DANS LES COMPOSITIONS DE CAOUTCHOUC COMPRENANT
UNE CHARGE BLANCHE

(57) Abstract: The invention concerns the use of a compound comprising a polyfunctional polyorganosiloxane (POS) bearing at
least a hydroxyl radical and/or at least an alkoxyl radical and at least an activated double ethylene bond, as coupling agent (white
filler-elastomer) in rubber compositions based on isoprene elastomer(s) comprising a white filler as reinforcing filler. The inven-
tion also concerns isoprene elastomer compositions obtained by using said coupling agent, and elastomeric articles having a body
comprising said compositions. The coupling agent is a compound comprising a POS with similar or different units of formula
(R²)_aY_bX_cSiO[4-a(a+b+c)]/2 wherein: (1) R² is a monovalent hydrocarbon group; (2) Y represents a OH or an alkoxyl; (3) X is a
function comprising an activated double ethylene bond selected among a maleimide, isomaleimide, maleamic acid, maleamic ester
and acrylamide function; (4) a = 0, 1, 2 or 3, b = 0, 1, 2 or 3, c = 0 or 1, the sum a + b + c is different from 0 and ≤ 3; (5) function Y
rate is ≥ 0.8 %, (6) function X rate is ≥ 0.4 % (rate = number of functions for 100 Si atoms).

(57) Abrégé : Le domaine de la présente invention est celui de l'utilisation d'un composé comprenant un polyorganosiloxane (en
abrégé POS) polyfonctionnel porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical alkoxy et d'autre part
d'au moins une double liaison éthylénique activée, comme agent de couplage (charge blanche-élastomère) dans les compositions de
caoutchouc à base d'élastomère(s) isoprénique(s) comprenant une charge blanche à titre de charge renforçante. L'agent de couplage
est un composé qui comprend un POS contenant des motifs semblables ou différents de formule (R²)_aY_bX_cSiO[4-a(a+b+c)]/2 dans
laquelle (1i) R² est un groupe hydrocarboné monovalent ; (2i) Y représente un OH ou un alkoxy ; (3i) X est une fonction com-
prenant une double liaison éthylénique activée choisie parmi notamment une fonction maléimide, isomaléimide, acide maléamique,
ester maléamique et acrylamide (4) a = 0, 1, 2 ou 3, b = 0, 1, 2 ou 3, c = 0 ou 1, la somme a+b+c est différente de 0 et 3 ; (5i) le taux
de fonction Y est au moins égal à 0,8 % ; (6i) le taux de fonction X est au moins égal à 0,4 % (taux = nombre de fonctions pour 100
atomes de Si).



WO 01/96443 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

UTILISATION D'UN COMPOSE ORGANOSILICIQUE
PORTEUR D'AU MOINS UNE DOUBLE LIAISON ETHYLENIQUE
ACTIVEE COMME AGENT DE COUPLAGE DANS LES COMPOSITIONS DE
CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE CHARGE BLANCHE

5

Le domaine de la présente invention est celui de l'utilisation d'un composé comprenant un polyorganosiloxane (en abrégé POS) polyfonctionnel porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée, comme agent de couplage (charge blanche-élastomère) dans les compositions de caoutchouc comprenant une charge blanche à titre
10 de charge renforçante. L'invention concerne également les compositions d'élastomère(s) obtenues grâce à l'emploi dudit agent de couplage, ainsi que les articles en élastomère(s) possédant un corps comprenant les compositions précitées.

Les types d'articles en élastomère(s), où l'invention est la plus utile, sont ceux sujets notamment aux contraintes suivantes : des variations de températures et/ou des
15 variations de sollicitation de fréquence importante en régime dynamique ; et/ou une contrainte statique importante ; et/ou une fatigue en flexion importante en régime dynamique. Des types d'articles sont par exemple : des bandes de convoyeur, des courroies de transmission de puissance, des tuyaux flexibles, des joints de dilatation, des joints d'appareils électroménagers, des supports jouant le rôle d'extracteurs de vibrations
20 de moteurs soit avec des armatures métalliques, soit avec un fluide hydraulique à l'intérieur de l'élastomère, des câbles, des gaines de câbles, des semelles de chaussures et des galets pour téléphériques.

Le domaine de l'invention est celui d'une utilisation performante capable de procurer des compositions d'élastomère(s) qui présentent notamment : pour une grande
25 facilité de mise en œuvre des mélanges crus préparés, en particulier au niveau des opérations d'extrusion et de calandrage, des propriétés rhéologiques marquées par des valeurs de viscosité les plus faibles possibles ; pour atteindre une excellente productivité de l'installation de vulcanisation, des temps de vulcanisation les plus courts possibles ; et pour répondre aux contraintes d'utilisations dont on a parlé ci-avant, d'excellentes
30 propriétés de renforcement conférées par une charge, en particulier des valeurs optimales de module d'élasticité en traction, de résistance à la rupture en traction et de résistance à l'abrasion.

Pour atteindre un tel objectif, de nombreuses solutions ont été proposées qui se sont essentiellement concentrées sur l'utilisation d'élastomère(s) modifiés avec une
35 charge renforçante. On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus

finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec le (ou les) élastomère(s) et à se désagglomérer, et d'autre part, à se disperser de façon homogène dans la matrice élastomère.

De manière connue, le noir de carbone est une charge qui présente de telles aptitudes, mais ce n'est pas le cas en général pour les charges blanches. L'usage de charge blanche renforçante seule, notamment de silice renforçante seule, s'est révélé inapproprié en raison du faible niveau de certaines propriétés de telles compositions et par voie de conséquence de certaines propriétés des articles mettant en œuvre ces compositions. Pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de charge blanche, notamment de silice, ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions charge/charge ont pour conséquence néfaste de limiter la dispersion de la charge et donc de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charge blanche-élastomère) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues. De surcroît, ces interactions tendent aussi à augmenter la viscosité à l'état cru des compositions élastomères, et donc à rendre leur mise en œuvre plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

Il est connu de l'homme de l'art qu'il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge blanche et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de la matrice élastomérique.

Par agent de couplage (charge blanche-élastomère), on entend de manière connue un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge blanche et l'élastomère ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-G-X », dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction Y) qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyles (OH) de surface de la charge blanche (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice) ;
- X représente un groupe fonctionnel (fonction X) capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre ;
- G représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge blanche qui de manière connue peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge blanche mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

5 Des agents de couplage, notamment silice-élastomère, ont été décrits dans un grand nombre de documents, les plus connus étant des alkoxysilanes bifonctionnels.

Ainsi il a été proposé dans la demande de brevet FR-A-2 094 859 d'utiliser un mercaptosilane pour augmenter l'affinité de la silice avec la matrice élastomère. Il a été mis en évidence et il est aujourd'hui bien connu que les mercaptosilanes, et en particulier
10 le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane ou le γ -mercaptopropyltriéthoxysilane, sont susceptibles de procurer d'excellentes propriétés de couplage silice-élastomère, mais que l'utilisation industrielle de ces agents de couplage n'est pas possible en raison de la forte réactivité des fonctions -SH conduisant très rapidement au cours de la préparation de la composition d'élastomère(s) de type caoutchouc dans un mélangeur interne à des
15 vulcanisations prématurées, appelées encore "grillage" ("scorching"), à des viscosités élevées, en fin de compte à des compositions de caoutchouc quasiment impossibles à travailler et à mettre en œuvre industriellement. Pour illustrer cette impossibilité d'utiliser industriellement de tels agents de couplage et les compositions de caoutchouc les contenant, on peut citer les documents FR-A-2 206 330, US-A-4 002 594.

20 Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé de remplacer ces mercaptosilanes par des alkoxysilanes polysulfurés, notamment des polysulfures de bis-trialkoxyl(C₁-C₄)silylpropyle tels que décrits dans de nombreux brevets ou demandes de brevets (voir par exemple FR-A-2 206 330, US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581). Parmi ces polysulfures, on citera notamment le
25 tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT) qui est généralement considéré aujourd'hui comme le produit apportant, pour des vulcanisats chargés à la silice, le meilleur compromis en terme de sécurité au grillage, de facilité de mise en œuvre et de pouvoir renforçant, mais dont l'inconvénient connu est d'être fort onéreux (voir par exemple brevets US-A-5 652 310, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172).

30 Au vu de l'état antérieur de la technique, il apparaît donc qu'il existe un besoin non satisfait en des utilisations performantes d'agents de couplage dans des compositions d'élastomère(s) comprenant une matière siliceuse comme charge renforçante ou plus généralement comprenant une charge blanche renforçante.

La Demanderesse a découvert lors de ses recherches que, de manière inattendue :
35 - des agents de couplage spécifiques consistant dans un composé comprenant un POS multifonctionnel porteur d'une part, au titre de la fonction Y, d'au moins un

- radical OH et/ou d'au moins un radical hydrolysable et d'autre part, au titre de la fonction X, d'au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée,
- offrent des performances de couplage au moins équivalentes à celles liées à l'utilisation des alkoxysilanes polysulfurés, notamment le TESPT, en évitant par ailleurs les problèmes de grillage prématuré, ainsi que les problèmes de mise en œuvre liés à une viscosité trop importante des compositions de caoutchouc à l'état cru, propres notamment aux mercaptosilanes,
 - lorsque lesdits agents de couplage spécifiques sont utilisés dans des compositions de caoutchouc à base d'élastomère(s) isoprénique(s).
- Des organosilanes (en abrégé OS) multifonctionnels, comme par exemple des alkoxysilanes porteurs d'une double liaison éthylénique activée ont déjà été décrits comme agent de couplage (charge blanche-élastomère) dans des compositions de caoutchouc (cf. notamment la demande JP-A-64/29385), mais ces agents de couplage ont toujours montré jusqu'ici des performances de couplage insuffisantes, nettement inférieures à celles offertes par les alkoxysilanes polysulfurés du type TESPT.

PREMIER OBJET DE L'INVENTION

En conséquence, la présente invention, prise dans son premier objet, concerne l'utilisation :

- d'une quantité efficace d'un agent de couplage consistant dans un composé A porteur d'au moins deux fonctions notées Y et X, greffable d'une part sur la charge blanche au moyen de la fonction Y et d'autre part sur l'élastomère au moyen de la fonction X ;
 - comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions de caoutchouc comprenant :
- (B) au moins un élastomère de type caoutchouc, naturel ou synthétique ;
 - (C) une charge blanche à titre de charge renforçante ;
- ladite utilisation étant caractérisée en ce que :
- l'agent de couplage est un composé A qui comprend un POS multifonctionnel (composé A_{POS}) comportant, par molécule, et attachés à des atomes de silicium, d'une part au moins une fonction hydroxyle et/ou au moins une fonction hydrolysable et d'autre part au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée ;
 - ledit agent de couplage est incorporé dans des compositions de caoutchouc à base d'élastomère(s) isoprénique(s) ; et
 - la quantité dudit agent de couplage est déterminée de manière à apporter dans la composition de caoutchouc isoprénique au moins 0,5 pce (partie en poids pour 100 parties en poids d'élastomère(s)) de POS (composé A_{POS}).

L'agent de couplage (composé A_{POS}) utilisé dans la présente invention a pour caractéristique essentielle d'être un POS porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée (fonction X) lui permettant de se greffer sur l'élastomère isoprénique. Par liaison "activée", on entend de manière connue une liaison rendue plus apte à réagir
5 (dans le cas présent, avec l'élastomère isoprénique). Bien entendu, comme tout autre agent de couplage (charge blanche-élastomère isoprénique), il est également porteur d'une seconde fonctionnalité (fonction Y) lui permettant de se greffer sur la charge blanche renforçante, consistant par exemple dans au moins une fonction $\equiv\text{Si-OH}$ et/ou au moins une fonction hydrolysable $\equiv\text{Si-alkoxy}$.

10 S'agissant de la fonctionnalité X, chaque double liaison éthylénique est de préférence activée par la présence d'au moins un groupe électroattracteur adjacent, c'est-à-dire fixé sur au moins un des deux atomes de carbone de la double liaison éthylénique. On rappelle que, par définition, un groupe "électro-attracteur" est un radical ou groupe fonctionnel susceptible d'attirer les électrons à lui-même plus que ne le ferait
15 un atome d'hydrogène s'il occupait la même place dans la molécule considérée.

Ce groupe électro-attracteur ou "activant" est de préférence choisi parmi les radicaux porteurs d'au moins une des liaisons C=O , C=C , $\text{C}\equiv\text{C}$, OH , OR (R alkyle), CN ou OAr (Ar aryle), ou d'au moins un atome de soufre et/ou d'azote, ou d'au moins un halogène.

20 On citera plus préférentiellement un groupe activant choisi parmi les radicaux acyles ($-\text{COR}$), carbonyles ($>\text{C=O}$), carboxyle ($-\text{COOH}$), carboxy-esters ($-\text{COOR}$), carbamyles ($-\text{CO-NH}_2$; $-\text{CO-NH-R}$; $-\text{CO-N-R}_2$), alkoxy ($-\text{OR}$), aryloxy ($-\text{OAr}$), hydroxy ($-\text{OH}$), alcényles ($-\text{CH=CHR}$), alcynyles ($-\text{C}\equiv\text{CR}$), naphtyle (C_{10}H_7-), phényle (C_6H_5-), les radicaux porteurs d'au moins un atome de soufre (S) et/ou d'azote (N) ou d'au moins un
25 halogène.

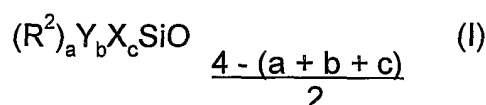
A titre d'exemples particuliers d'un tel groupe activant, on peut mentionner notamment, outre ceux déjà cités, les radicaux acétyle, propionyle, benzoyle, toluyle, formyle, méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, méthylcarbamyle, éthylcarbamyle, benzylcarbamyle, phénylcarbamyle, diméthylcarbamyle, diéthylcarbamyle,
30 dibenzylcarbamyle, diphénylcarbamyle, méthoxy, éthoxy, phénoxy, benzyloxy, vinyle, isopropényle, isobutényle, éthynyle, xylyl, tolyl, méthylthio, éthylthio, benzylthio, phénylthio, thiocarbonyle, thiurame, sulfinyles, sulfonyles, thiocyanato, amino, toluidino, xylidino, cyano, cyanato, isocyanato, isothiocyanato, hydroxyamino, acétamido, benzamido, nitroso, nitro, azo, hydrazo, hydrazino, azido, uréido, les radicaux porteurs
35 d'au moins un atome de chlore ou de brome.

Plus préférentiellement encore, le groupe électro-attracteur est choisi parmi les carbonyles, carboxyles, carboxy-esters, les radicaux porteurs de soufre et/ou d'azote avec une racine carbonyle.

On utilise tout particulièrement, dans la composition conforme à l'invention, un agent de couplage porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée par un radical adjacent porteur d'une liaison (C=O).

S'agissant de la fonctionnalité Y, elle est choisie avantageusement parmi au moins un radical hydroxyle, au moins un radical alkoxyde de formule R¹O où R¹ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone, et un mélange de radicaux hydroxyle(s) et alkoxyde(s). De manière préférentielle, la fonctionnalité Y est choisie parmi au moins un radical hydroxyle, au moins un radical alkoxyde, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et un mélange de radicaux hydroxyle(s) et alkoxyde(s) en C₁-C₆. De manière plus préférentielle, la fonctionnalité Y est choisie parmi au moins un radical hydroxyle, au moins un radical alkoxyde, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbone (c'est-à-dire méthoxyde, éthoxyde, propoxyde et/ou isopropoxyde), et un mélange de radicaux hydroxyle(s) et alkoxyde(s) en C₁-C₃.

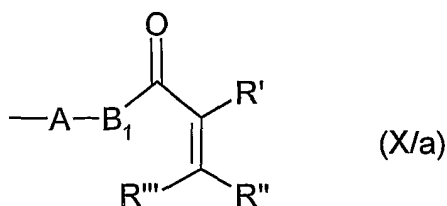
Des agents de couplage compris dans la portée de la présente invention sont les agents de couplage ou composés A qui comprennent des POS multifonctionnels contenant des motifs semblables ou différents de formule :



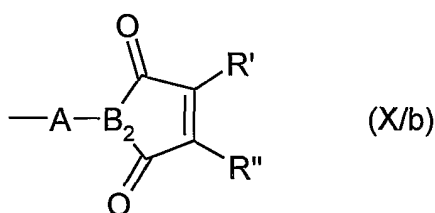
dans laquelle :

- (1) les symboles R², identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; de manière préférée, les symboles R² sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et phényle ; de manière plus préférée, les symboles R² sont des radicaux méthyles ;
- (2) les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun une fonction hydroxyle ou alkoxyde R¹O dont la définition est celle donnée ci-avant à propos de la fonctionnalité Y ;
- (3) les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée, choisie :
 - (3.1) parmi les fonctions portant une double liaison éthylénique activée par au moins un groupe activant ayant les définitions générale ou particulière mentionnées ci-avant ;

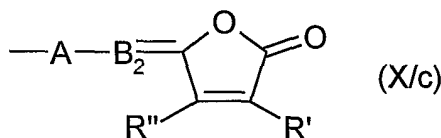
(3.2) ou, de manière avantageuse, parmi les radicaux ayant les formules (X/a), (X/b), (X/c) suivantes, et leurs mélanges



(l'existence de structures cis et/ou trans de la double liaison étant possible)



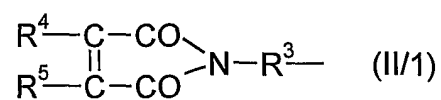
5



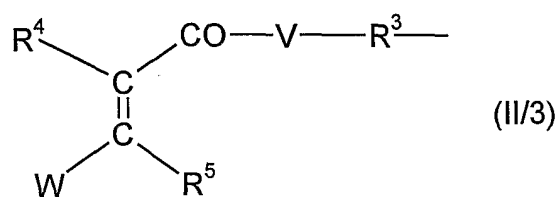
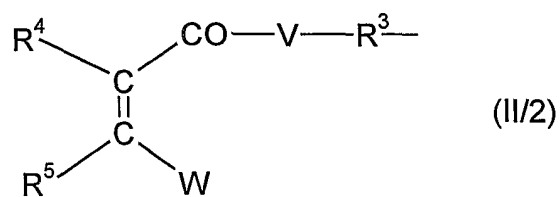
formules dans lesquelles :

- + B₁ est O, NH, N-alkyl, N-phényl, S, CH₂, CH-alkyl ou CH-phényl ;
- 10 + B₂ est N, CH, C-alkyl ou C-phényl ;
- + les radicaux R', R'' et R''', identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les radicaux R'' et/ou R''' pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOH ou un groupe dérivé de
- 15 type ester ou amide ;
- + le radical divalent A est destiné à assurer la liaison avec la chaîne polysiloxane et consiste dans un radical divalent hydrocarboné, saturé ou non saturé, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes comme l'oxygène et l'azote, comprenant de 1 à 18 atomes de carbone ;

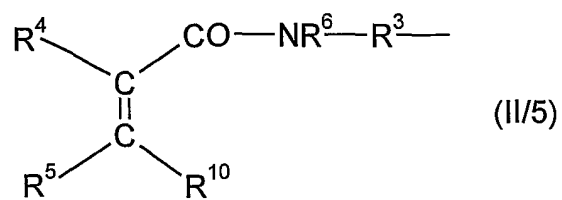
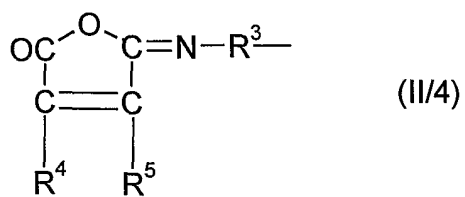
(3.3) ou, de manière très avantageuse, parmi les radicaux ayant les formules (II/1) à (II/5) suivantes, et leurs mélanges :



5



10



formules dans lesquelles :

- + le symbole V représente un radical divalent $-O-$ ou $-NR^6-$; de manière préférée, le symbole V est un radical $-O-$ ou $-NR^6-$ où R^6 possède la définition préférée indiquée ci-après ; de manière plus préférée, le symbole V est un radical $-O-$ ou $-NR^6-$ où R^6 possède la définition plus préférée indiquée ci-après ;
- + le symbole W représente un groupe monovalent $COOR^7$ ou un groupe monovalent $CONR^8R^9$; de manière préférée, le symbole W est un groupe $COOR^7$ ou un groupe $CONR^8R^9$ où les radicaux R^7 , R^8 et R^9 possèdent les définitions préférées indiquées ci-après ; de manière plus préférée, le symbole W est un groupe $COOR^7$ ou un groupe $CONR^8R^9$ où les radicaux R^7 , R^8 et R^9 possèdent les définitions plus préférées indiquées ci-après ;
- + R^3 est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R^3 pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote), et en particulier par au moins un reste divalent de formule générale $\overset{V1}{\text{reste}}\overset{V2}$ choisi parmi : $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-COO\text{-cyclohexylène}$ (éventuellement substitué par un radical OH)-, $-O\text{-alkylène}$ (linéaire ou ramifié en $C_2\text{-}C_6$, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, $-O\text{-CO-alkylène}$ (linéaire ou ramifié en $C_2\text{-}C_6$, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, $-CO\text{-NH-}$, $-O\text{-CO-NH-}$, et $-NH\text{-alkylène}$ (linéaire ou ramifié en $C_2\text{-}C_6$)- $CO\text{-NH-}$; R^3 représente encore un radical aromatique divalent de formule générale $\overset{V1}{\text{radical}}\overset{V2}$ choisi parmi : $\text{-phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène}$ (linéaire ou ramifié en $C_2\text{-}C_6$)-, $\text{-phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène}$ (linéaire ou ramifié en $C_2\text{-}C_6$)-, $\text{-alkylène(linéaire ou ramifié en } C_2\text{-}C_6\text{)-phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène}$ (linéaire ou ramifié en $C_1\text{-}C_6$)-, et $\text{-alkylène(linéaire ou ramifié en } C_2\text{-}C_6\text{)-phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène}$ (linéaire ou ramifié en $C_1\text{-}C_6$)- ; de manière préférée, le symbole R^3 représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-(CH_2)_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2-$, $-(CH_2)_3\text{-O-(CH}_2\text{)}_3-$, $-(CH_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2-$, $-(CH_2)_3\text{-O-CH}_2\text{CH(OH)-CH}_2-$; de manière plus préférée, R^3 est un radical $-(CH_2)_2-$ ou $-(CH_2)_3-$; avec la précision selon laquelle, dans les définitions de R^3 qui précèdent, les restes et radicaux divalents mentionnés quand ils ne sont pas symétriques, peuvent être positionnés avec la valence $v1$ à gauche et à la valence $v2$ à droite ou inversement avec la valence $v2$ à gauche et la valence $v1$ à droite ;

- 5 + les symboles R^4 et R^5 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, R^5 pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOR^7 ; de manière préférée, les symboles R^4 et R^5 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome de chlore, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, R^5 pouvant représenter en plus un groupe COOR^7 où le radical R^7 possède la définition préférée indiquée ci-après ; de manière plus préférée, ces symboles sont choisis parmi un atome d'hydrogène et un radical méthyle, R^5 pouvant représenter en plus un groupe COOR^7 où le radical R^7 possède la définition plus préférée indiquée ci-après ;
- 10 + les symboles R^6 , R^7 , R^8 , R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les symboles R^8 et R^9 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle unique saturé ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle ; de manière préférée, les symboles R^6 , R^7 , R^8 , R^9 et R^{10} sont choisis parmi un atome d'hydrogène, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, les symboles R^8 et R^9 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pyrrolidinyle ou pipéridyle ; de manière plus préférée, ces symboles sont choisis parmi un atome d'hydrogène et un radical méthyle, les symboles R^8 et R^9 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pipéridyle ;
- 20 (4) les symboles a, b et c représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires choisis parmi :
- + a : 0, 1, 2 ou 3 ;
- 25 + b : 0, 1, 2 ou 3 ;
- + c : 0 ou 1 ;
- + la somme a + b + c étant différente de zéro et ≤ 3 ;
- (5) le taux de motifs $R^{11}\text{SiO}_{3/2}$ (motifs "T") où R^{11} est choisi parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , Y et X, ce taux étant exprimé par le nombre, par molécule, de ces motifs pour 100 atomes de silicium, est égal ou inférieur à 30 % et, de préférence, à 20 % ;
- 30 (6) le taux de fonctions Y, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions Y pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,8 %, et, de préférence, se situe dans l'intervalle allant de 1 à 100 % ;

(7) le taux de fonctions X, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions X pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,4 %, et, de préférence, se situe dans l'intervalle allant de 0,8 à 100 %.

5 Compte-tenu des valeurs que peuvent prendre les symboles a, b et c et des précisions données au point (5), on doit comprendre que chaque POS multifonctionnel de formule (I) peuvent présenter soit une structure linéaire soit une structure cyclique, soit un mélange de ces structures, lesquelles structures pouvant présenter en outre une certaine quantité molaire de ramifications (motifs "T").

10 Compte-tenu des significations données ci-avant au point (3) à propos des symboles X, on doit comprendre qu'un POS multifonctionnel conforme à la formule (I) peut être porteur notamment :

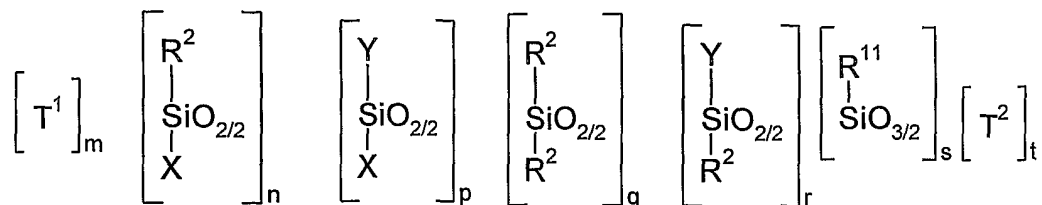
- outre de fonction(s) maléimide (II/1), isomaléimide (II/4) et acrylamide (II/5) ;
- de fonction(s) acide maléamique et/ou acide fumaramique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), le symbole $V = -NR^6-$ et le symbole $W = COOR^7$ ou $R^7 = H$;
- 15 - de fonction(s) ester maléique et/ou ester fumarique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), le symbole $V = -O-$ et le symbole $W = COOR^7$ où R^7 est différent de H ;
- de fonction(s) ester maléamique et/ou ester fumaramique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), soit le symbole $V = NR^6-$ et le symbole $W = COOR^7$ où R^7 est différent de H, soit le symbole $V = -O-$ et le symbole $W = CONR^8R^9$;
- 20 - de fonction(s) amide maléique et/ou amide fumarique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), le symbole $V = -NR^6-$ et le symbole $W = CONR^8R^9$.

Il a été écrit ci-avant que l'agent de couplage est un composé "qui comprend un POS multifonctionnel" ; cette expression doit être interprétée comme signifiant que l'agent de couplage ou composé A faisant partie de la présente invention peut se présenter sous
25 forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur ou sous forme d'un mélange de pareil POS avec une quantité pondérale variable (généralement bien inférieure à 50 % dans le mélange) d'un autre (ou d'autres) composé(s) qui peut (peuvent) consister dans :

- (i) l'un et/ou l'autre des réactifs de départ à partir desquels sont préparés les POS multifonctionnels, lorsque le taux de transformation desdits réactifs n'est pas
30 complet ; et/ou
- (ii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification complète ou incomplète du squelette silicone du (ou des) réactif(s) de départ ; et/ou
- (iii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité, réalisée par une réaction de condensation, une réaction
35 d'hydrolyse et de condensation et/ou une réaction de redistribution.

Pour être plus précis, sont compris dans la portée de l'invention les agents de couplage ou composés A qui comprennent des POS multifonctionnels, choisis dans la

famille des POS conformes à la formule (I), qui sont essentiellement linéaires et possèdent la formule moyenne suivante :



(III)

5 dans laquelle :

- (1') les symboles T^1 sont choisis parmi les motifs $HO_{1/2}$ et $R^1O_{1/2}$, où le radical R^1 est tel que défini ci-avant ;
- (2') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi les motifs $HO_{1/2}$, $R^1O_{1/2}$ et le motif $(R^2)_3SiO_{1/2}$, où les radical R^1 et R^2 sont tels que
- 10 définis ci-avant aux points (2) et (1) concernant la formule (I) ;
- (3') les symboles R^2 , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- (4') les symboles R^{11} sont choisis parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , X et Y ;
- 15 (5') les symboles m, n, p, q, r, s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
 - m et t sont l'un et l'autre des nombres toujours différents de zéro dont la somme est égale à $2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - 20 ▪ p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75,
 - quand $n = 0$, p est toujours un nombre différent de zéro et quand $p = 0$, n est
 - 25 toujours un nombre différent de zéro,
 - la somme $n + p + q + r + s + t$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 2 à 250,
 - le rapport $100 s / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 30 et, de préférence, à 20,

- le rapport $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^{11} = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions Y (apportées par les motifs représentés par les symboles T^1 , T^2 et Y) est ≥ 1 et, de préférence, va de 4 à 100,
- le rapport $100 (n + p + s \text{ [quand } R^{11} = X]) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions X est ≥ 1 et, de préférence, va de 2 à 100.

Comme agents de couplage ou composés A qui sont préférentiellement utilisés, on peut citer ceux comprenant les oligomères et les polymères POS/1 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) dans laquelle (on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymères POS/1 de type imide) :

- (1'') les symboles T^1 sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;
- (2'') les symboles T^2 , sont définis comme indiqué ci-avant au point (2') ;
- (3'') • les fonctions X, identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1), (II/2), (II/3), et leurs mélanges, avec les conditions selon lesquelles :
 - dans les formules (II/2) et (II/3), le symbole $V = -NR^6-$ où $R^6 = H$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où $R^7 = H$,
 - au moins une des fonctions X répond à la formule (II/1),
 - quand, le cas échéant, on a un mélange de fonction(s) X de formule (II/1) avec des fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3), la fraction molaire de fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3) dans l'ensemble des fonctions X est en moyenne égale ou inférieure à 12 % en mole et, de préférence, à 5 % en mole,
 - les symboles R^3 , R^4 et R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) sont tels que définis ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I) ;
- les symboles R^2 et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1) et (2) concernant la formule (I) ;
- (4'') les symboles R^{11} sont choisis parmi les radicaux R^2 , les fonctions X conformes au point (3'') et les fonctions Y;
- (5'') les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :
 - $m + t = 2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
 - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
 - quand $n = 0$, p est au moins égale à 1 et quand $p = 0$, n est au moins égal à 1,
 - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
 - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
 - la somme $n + p + q + r + s + t$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 2 à 50,

- le rapport $100 s / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 10,
- le rapport $100 (m + p + r + s [\text{quand } R^{11} = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions Y (apportées par les motifs représentés par les symboles T^1 , T^2 et Y) va de 4 à 100 et mieux de 10 à 100,
- 5 ▪ le rapport $100 (n + p + s [\text{quand } R^{11} = X]) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100, et mieux de 20 à 100.

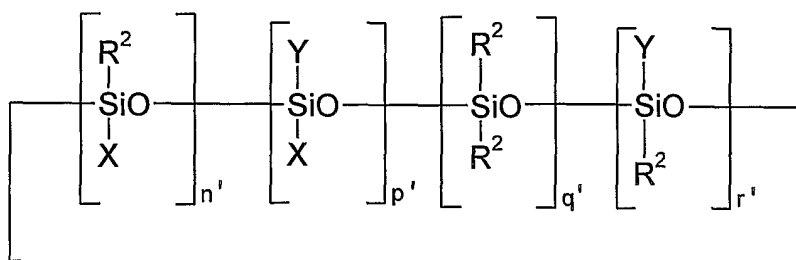
Comme autres agents de couplage ou composés A qui sont encore préférentiellement utilisés, on peut citer ceux comprenant les oligomères et les polymères POS/2 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) dans laquelle :

- 10 (1''') les symboles T^1 sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;
- (2''') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi le motif $HO_{1/2}$ et le motif $R^1O_{1/2}$ tel que défini ci-avant au point (1') ;
- (3''') • les fonctions X, identiques ou différentes, sont choisies parmi :
 - + soit les radicaux de formules (II/2), (II/3) et leurs mélanges, où:
 - 15 - d'une part le symbole $V = -NR^6-$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où $R^7 = H$, et
 - d'autre part les symboles R^3 , R^4 , R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) et R^6 sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I),
 - 20 (on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymère POS/2 de type acide),
 - + soit les radicaux de formules (II/2), (II/3) et leurs mélanges, où :
 - d'une part le symbole $V = -NR^6-$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où R^7 différent de H est un radical tel que défini ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I), et
 - 25 - d'autre part les symboles R^3 , R^4 , R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) et R^6 sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I),
 - (on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymère POS/2 de type ester),
 - les symboles R^2 et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1) et (2) concernant la formule (I) ;
- 30 (4''') les symboles R^{11} sont choisis parmi les radicaux R^2 , les fonctions X conformes au point (3''') et les fonctions Y ;
- (5''') les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :
 - $m + t = 2 + s$,
 - 35 ▪ n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
 - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,

- quand $n = 0$, p est au moins égale à 1 et quand $p = 0$, n est au moins égal à 1,
- q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
- r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
- s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
- 5 ▪ la somme $n + p + q + r + s$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de plus de 2 à 50,
- le rapport $100 s / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 10,
- le rapport $100 (m + p + r + s [\text{quand } R^{11} = Y] + t) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions Y (apportées par les motifs représentés par les symboles T^1 , T^2 et Y)
- 10 va de 4 à 100 et mieux de 10 à 100,
- le rapport $100 (n + p + s [\text{quand } R^{11} = X]) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100, et mieux de 20 à 100.

Sont compris encore dans la portée de l'invention, les agents de couplage ou composés A qui comprennent des POS multifonctionnels, choisis dans la famille des

15 POS conformes à la formule (I), qui sont cycliques et possèdent la formule moyenne suivante :



(III')

dans laquelle :

- (3''') les symboles R^2 , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2)
- 20 concernant la formule (I) ;
- (5''') les symboles n' , p' , q' et r' représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- n' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
- p' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
- 25 • quand $n' = 0$, p' est au moins égal à 1,
- quand $p' = 0$, n' est au moins égal à 1 et r' est aussi au moins égal à 1,
- q' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
- r' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 2,

- la somme $n' + p' + q' + r'$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
- le rapport $100 (p' + r') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction Y va de 4 à 100,
- le rapport $100 (n' + p') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction X va de 10 à 100.

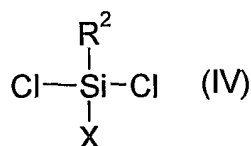
5 A noter que ces POS multifonctionnels cycliques peuvent être obtenus en mélange avec les POS multifonctionnels essentiellement linéaires de formule (III).

On prépare les agents de couplage ou composés A comprenant les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (III) et (III') données ci-avant par différents procédés. Ces procédés font intervenir notamment :

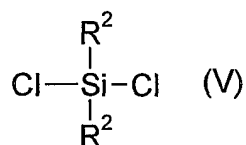
- 10 - une réaction d'hydrolyse et de condensation d'un dihalogénosilane ou d'un dialcoxysilane porteurs d'une fonction X, en présence éventuellement d'un dihalogénosilane ou d'un dialcoxysilane,
- une réaction de condensation entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y, et un POS linéaire α,ω -dihydroxylé,
- 15 - une réaction de redistribution et d'équilibration entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y et/ou halogéno, et un organocyclosiloxane pouvant éventuellement porté une ou plusieurs fonctions Y dans la chaîne,
- une réaction de couplage entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y, et un polysilazane,
- 20 - une réaction de couplage entre un POS précurseur, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et fonctionnalisé avec au moins un motif attaché à un atome de silicium notamment de type -alkylène (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)-OH, -alkylène (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)-NR⁶H ou -alkylène (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)-COOH, et un composé réactif capable de réagir avec le (ou les) motif(s) précité(s) pour
- 25 donner naissance à la fonction X souhaitée,
- une réaction d'estérification d'un POS, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et d'au moins une fonction X de formule (II/2) ou (II/3) où le symbole W représente un groupe COOH.

Plus précisément, on prépare les agents de couplage ou composés A comprenant
30 les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (III) et (III') par un procédé qui consiste par exemple :

(a) à hydrolyser en milieu aqueux un organosilane de formule :



où les symboles R^2 et X ont les définitions déjà données ci-avant, en opérant éventuellement en présence d'un organosilane de formule :



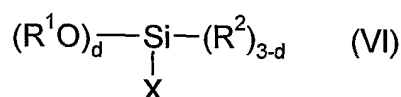
5

Pareil procédé est bien adapté pour préparer en des composés A comprenant des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles T^1 et T^2 représentent, l'un et l'autre, le motif $\text{HO}_{1/2}$ et où d'une part $p = r = s = 0$ et d'autre part q est soit égal à zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en absence du silane (V)], soit un nombre différent de zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en présence du silane (V)]. En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre ce procédé, on se reportera pour plus de détails au contenu de FR-A-2.514.013 ;

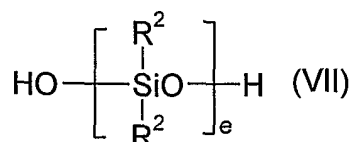
10

(b) à condenser, éventuellement en présence d'un catalyseur à base par exemple d'un carboxylate d'étain, un organosilane de formule :

15



dans laquelle les symboles R^1 , R^2 et X sont tels que définis ci-avant et d est un nombre choisi parmi 2 ou 3, avec un POS de formule :

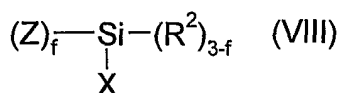


20

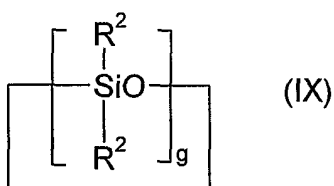
dans laquelle le symbole R^2 est tel que défini ci-avant et e est un nombre entier ou fractionnaire allant de 2 à 50. Pareil procédé est bien adapté pour préparer des composés A comprenant des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles T^1 et

T² résident dans un mélange de motifs HO_{1/2} avec des motifs R¹O_{1/2} et où les symboles p, r et s peuvent être différents de zéro quand d = 3, tandis que, quelle que soit la valeur de d, q est différent de zéro. En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre ce procédé, on peut se reporter pour plus de détails au contenu de US-A-3.755.351 ;

- 5 (c) à réaliser une réaction de redistribution et équilibration, en présence d'un catalyseur approprié et d'eau, entre d'une part un organosilane de formule :



- 10 dans laquelle le symbole R² et X sont tels que définis ci-avant, le symbole Z est choisi parmi les radicaux hydroxyle, R¹O et halogéno (comme par exemple le chlore) et f est un nombre choisi parmi 2 ou 3, et d'autre part un organocyclosiloxane de formule :

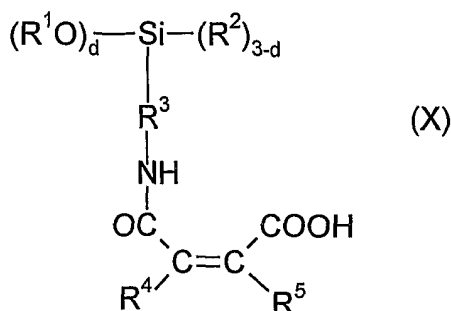


- 15 dans laquelle les symboles R² sont tels que définis ci-avant et g est un nombre allant de 3 à 8, et éventuellement un POS dihydroxylé de formule (VII). Pareil procédé est bien adapté pour préparer encore des composés A comprenant des POS de formule (III) où les symboles T¹ et T² représentent les motifs HO_{1/2} et le symbole q est différent de zéro.

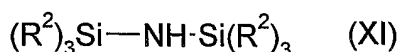
- Les agents de couplage ou composés A qui sont préférentiellement utilisés dans le cadre de l'invention sont ceux comprenant les polymères POS/1 de type imide. Un mode opératoire avantageux, pour préparer les agents de couplage ou composés A comprenant les polymères POS/1 de type imide, correspond à un procédé (d) qui permet de préparer des composés comprenant des polymères POS/1 de type imide dans la formule (III) desquels le symbole q est égal à zéro et consiste à réaliser les étapes (d1) et (d2) suivantes :

- 25 (d1) on fait réagir :

- un organosilane de formule (VI) où le symbole X représente la fonction de formule (II/2) où V = -NR⁶ avec R⁶ = H, R⁵ est différent d'un groupe COOR⁷ et W = COOR⁷ avec R⁷ = H, c'est-à-dire un organosilane de formule :



- avec un disilazane de formule :



- 5 formule dans laquelle les symboles R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 sont des radicaux répondant aux définitions données aux points (1), (2) et (3.3) concernant la formule (I), et d est un nombre choisi parmi 2 ou 3,
- cette réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur, supporté ou non sur une
- 10 matière minérale (comme par exemple une matière siliceuse), à base d'au moins un acide de Lewis, en opérant à la pression atmosphérique et à une température se situant dans l'intervalle allant de la température ambiante (23°C) à 150°C, et, de préférence, allant de 60°C à 120°C ;

(d2) on procède à la stabilisation du milieu réactionnel obtenu par traitement de ce dernier avec au moins un halogénosilane de formule $(R^2)_3Si$ -halogéno où le reste halogéno est choisi de préférence parmi un atome de chlore ou brome, en opérant en

15 présence d'au moins une base organique non nucléophile et non réactive vis-à-vis de la fonction imide formée in situ au cours de l'étape (d1).

Le disilazane est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 1 à 5 moles pour 1 mole

20 d'organosilane.

L'acide de Lewis préféré est le $ZnCl_2$ et/ou $ZnBr_2$ et/ou le ZnI_2 . Il est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 moles pour 1 mole d'organosilane et, de préférence, allant de 1 à 2 moles pour 1 mole d'organosilane.

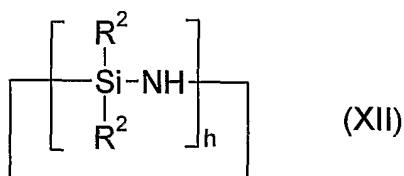
La réaction est conduite en milieu hétérogène, de préférence en présence d'un

25 solvant ou d'un mélange de solvants commun(s) aux réactifs organosiliciques. Les solvants préférés sont du type polaire aprotique comme par exemple le chlorobenzène, le toluène, le xylène, l'hexane, l'octane, le décane. Les solvants plus préférentiellement retenus sont le toluène et le xylène.

Ce procédé (d) peut être mis en œuvre en suivant tout mode opératoire connu en soi. Un mode opératoire qui convient bien est le suivant : dans un premier temps, le réacteur est alimenté avec l'acide de Lewis, puis on coule progressivement une solution de l'organosilane dans tout ou partie du (ou des) solvant(s) ; dans un second temps, on porte le mélange réactionnel à la température choisie, puis on coule le disilazane qui peut éventuellement être engagé sous forme de solution dans une partie du (ou des) solvant(s) ; puis dans un troisième temps, le mélange réactionnel obtenu est traité avec au moins un halogénosilane en présence d'une ou plusieurs base(s) organique(s) en vue de sa stabilisation ; et finalement dans un quatrième temps, le milieu réactionnel stabilisé est filtré pour éliminer l'acide de Lewis et le sel formé in situ lors de la stabilisation, puis il est soumis à une dévolatilisation sous pression réduite pour éliminer le (ou les) solvant(s).

A propos de l'étape (d2) de stabilisation, le (ou les) halogénosilane(s) est (sont) utilisé(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 0,5 à 1,5 moles pour 1 mole d'organosilane. S'agissant des bases organiques, celles qui sont préférées sont en particulier des amines aliphatiques tertiaires (comme par exemple la N-méthylmorpholine, la triéthylamine, la triisopropylamine) et des amines cycliques encombrées (comme par exemple les tétraalkyl-2,2,6,6 pipéridines). La (les) base(s) organique(s) est (sont) utilisée(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 0,5 à 1,5 moles pour 1 mole d'organosilane.

Un second mode opératoire avantageux, utilisable pour préparer les agents de couplage ou composés A comprenant les polymères POS/1 de type imide, correspond à un procédé (e) qui permet de préparer des composés comprenant des polymères POS/1 de type imide dans la formule (III) desquels le symbole q est différent de zéro et consiste à réaliser la seule étape (d1) définie comme indiqué ci-avant, mais dans laquelle le disilazane de formule (XI) a été remplacé par un polysilazane cyclique de formule :



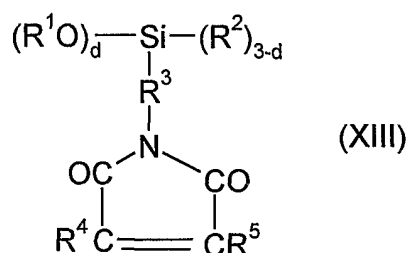
dans laquelle les symboles R^2 sont tels que définis ci-avant et h est un nombre allant de 3 à 8.

Ce procédé (e) peut être mis en œuvre en utilisant le mode opératoire qui convient bien, présenté ci-avant à propos de la mise en œuvre du procédé (d), et reposant sur la

réalisation des seuls premiers temps, second temps et quatrième temps dont on a parlé ci-avant. A noter cependant que le polysilazane est utilisé en quantité au moins égale à 0,5/h mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 1/h à 5/h moles pour 1 mole d'organosilane (h étant le nombre de motifs silazane dans le polysilazane de formule (XII)).

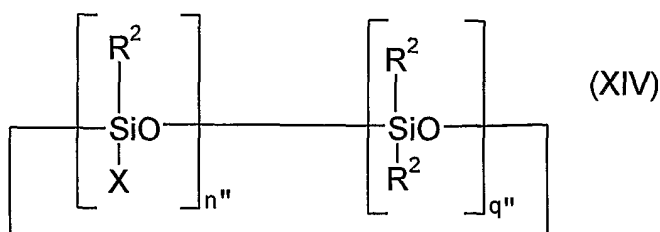
La réalisation des procédés (d) et (e), comme celle des procédés (f), (g) et (h) qui sont présentés plus loin dans le présent mémoire, conduit à l'obtention d'un agent de couplage ou composé A qui peut se présenter sous la forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur (ou composé A_{POS}) ou sous la forme d'un mélange d'un POS multifonctionnel (ou composé A_{POS}) avec une quantité pondérale variable (généralement bien inférieure à 50 % dans le mélange) d'un autre (ou d'autres) composé(s) qui peut (peuvent) consister par exemple dans :

- (i) une petite quantité de l'organosilane de départ de formule (X) n'ayant pas réagi ; et/ou
- (ii) une petite quantité de l'organosilane de formule :



formé par cyclisation directe de la quantité correspondante de l'organosilane de départ de formule (X) ; et/ou

- (iii) une petite quantité du POS monofonctionnel cyclique de formule :



dans laquelle :

- + les symboles R² sont tels que définis ci-avant au point (1) concernant la formule (I),

+ les symboles X sont tels que définis ci-avant aux points (3'') ou (3''') concernant la formule (III),

+ les symboles n'' et q'' sont des nombres entiers ou fractionnaires répondant aux conditions cumulatives suivantes :

5

- n'' se situe dans l'intervalle allant de 1 à 9,
- q'' se situe dans l'intervalle allant de 1 à 9,
- la somme n'' + q'' se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,

ledit POS monofonctionnel cyclique étant issu d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité.

10

Les agents de couplage ou composés A qui sont encore préférentiellement utilisés dans le cadre de l'invention sont ceux comprenant les polymères POS/2 de type acide ou de type ester.

Un mode opératoire avantageux, utilisable pour préparer les agents de couplage ou composés A comprenant les polymères POS/2, correspond, quand on souhaite préparer des composés comprenant des polymères POS/2 de type acide, à un procédé (f) consistant à réaliser une réaction de couplage entre :

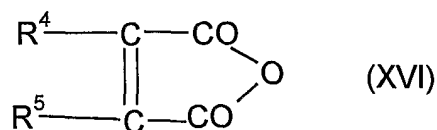
15

- d'une part un POS aminé, essentiellement linéaire, possédant la même formule (III) que celle donnée ci-avant à propos de la définition du POS/2, mais dans laquelle le symbole X est maintenant une fonction aminée de formule $-R^3-NR^6H$ où les symboles R^3 et R^6 sont tels que définis ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I) ; ledit POS aminé est représenté en abrégé, dans ce qui suit, par la formule simplifiée :

20



- et d'autre part l'anhydride maléique ou un de ses dérivés de formule :

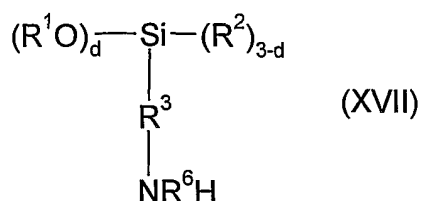


25

dans laquelle les symboles R^4 et R^5 sont tels que définis ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I).

Le POS aminé de formule (XV) peut être préparé, de manière connue en soi, en réalisant par exemple une réaction de redistribution et équilibration entre d'une part un POS qui résulte d'une hydrolyse d'un alkoxysilane porteur d'une fonction aminée de formule :

30



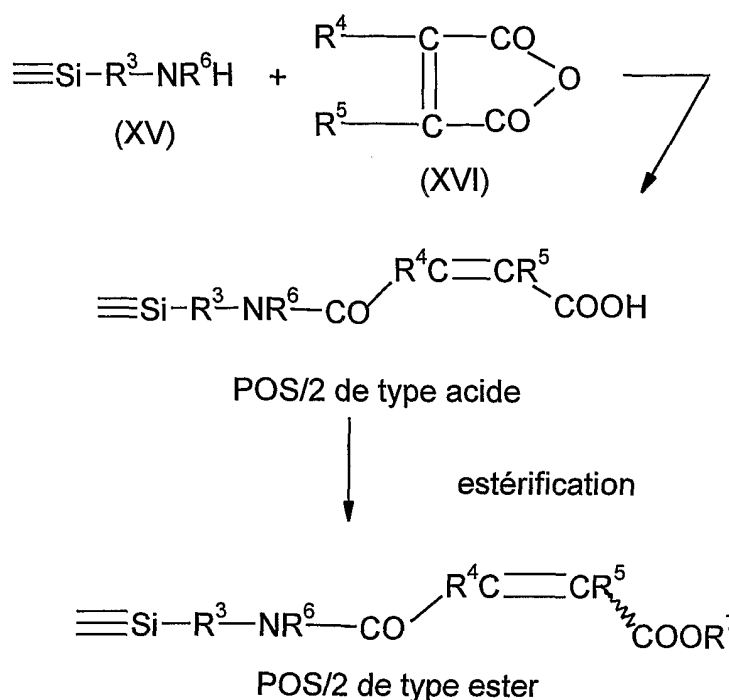
dans laquelle les symboles R^1 , R^2 , d , R^3 et R^6 sont tels que définis ci-avant à propos des formules (VI) à (XV), et d'autre part un POS α,ω -dihydroxylé de formule (VII).

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre la réaction de couplage entre le POS aminé (XV) et l'anhydride maléique (XVI), il s'agit là d'une réaction connue en soi, habituellement conduite à une température allant de la température ambiante (23°C) à 80°C en opérant en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants. On peut se reporter pour plus de détails au contenu du document US-A-3 701 795.

Les agents de couplage ou composés A comprenant les polymères POS/2 de type ester, qui constituent une autre catégorie d'agents de couplage qui sont aussi préférentiellement visés dans le cadre de la présente invention, peuvent être préparés en appliquant les modes opératoires avantageux ci-après définis.

Selon un premier procédé (g), les agents de couplage ou composés A comprenant les polymères POS/2 de type ester peuvent être préparés par estérification d'un POS acide maléamique intermédiaire en réalisant les étapes suivantes : (g1) réaction de couplage, comme expliqué ci-avant à propos du procédé (f), entre le POS aminé (XV) et l'anhydride maléique (XVI), puis (g2) réaction d'estérification du milieu comprenant le POS/2 de type acide formé, pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

24



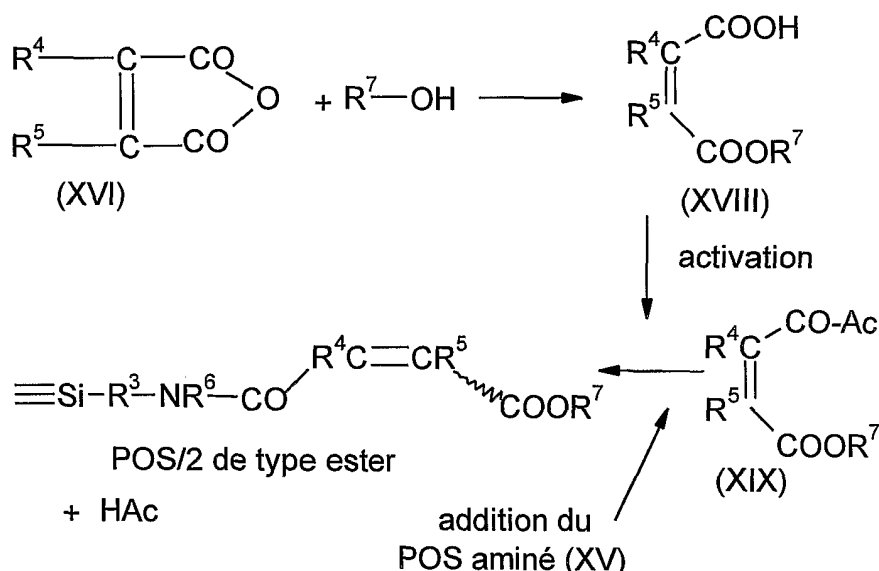
En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre l'étape (g2), on se reportera pour plus de détails aux contenus des documents suivants qui décrivent, éventuellement au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la

- 5 conduite de cette étape :
 - (i) réaction du sel d'ammonium de l'acide carboxylique avec un agent comme le sulfate organique de formule $(\text{R}^7)_2\text{SO}_4$ ou l'iodure organique de formule R^7I : cf. notamment Can. J. Chem., 65, 1987, pages 2179-2181 et Tetrahedron Letters n°9, pages 689-692, 1973 ;
 - 10 (ii) réaction du chlorure de l'acide carboxylique avec l'alcool de formule R^7OH en présence d'une base aminée : cf. notamment Heterocycles, 39, 2, 1994, pages 767-778 et J. Org. Chem., 26, 1961, pages 697-700 ;
 - (3i) réaction de transestérification en présence d'un ester tel que le formiate de formule $\text{H}-\text{COOR}^7$: cf. notamment Justus Liebigs Ann. Chem., 640, 1961, pages 142-144 et J. Chem. Soc., 1950, pages 3375-3377 ;
 - 15 (4i) réaction de méthylation par le diazométhane qui permet de préparer aisément l'ester méthylique : cf. notamment Justus Liebigs Ann. Chem., 488, 1931, pages 211-227 ;
 - (5i) réaction d'estérification directe par l'alcool R^7-OH : cf. notamment Org. Syn. Coll., vol 1, pages 237 et 451, 1941 et J. Org. Chem., 52, 1987, page 4689.
 - 20

Selon un second procédé (h), qui correspond à une voie de synthèse préférée, les agents de couplage ou composés A comprenant les polymères POS/2 de type ester

peuvent être préparés par formation d'une fonction amide en additionnant le POS amine (XV) sur un dérivé ester (XIX) obtenu à partir d'un mono-ester de l'acide maléique (XVIII), en réalisant les étapes les étapes suivantes: (h1) alcoolse de l'anhydride maléique (XVI) par l'alcool R^7-OH , (h2) activation de la fonction acide carboxylique du mono-ester de l'acide maléique (XVIII) obtenu, en utilisant les diverses méthodes d'activation décrites dans le domaine de la synthèse peptidique, pour conduire au dérivé ester activé (XIX), puis (h3) addition du POS aminé (XV) sur ledit dérivé ester activé (XIX) pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

10



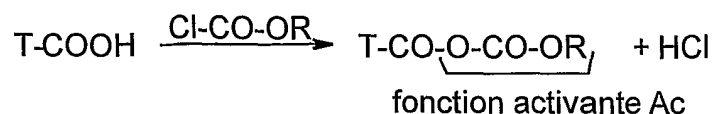
où le symbole Ac du dérivé (XIX) représente une fonction activante.

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre les étapes (h1) à (h3), on se reportera pour plus de détails aux contenus des documents suivants qui décrivent, éventuellement au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite des différentes étapes du procédé considéré :

- pour l'étape (h1) : cf. notamment J. Med. Chem., 1983, 26, pages 174-181 ;
- pour les étapes (h2) et (h3) : cf. John JONES, Amino Acid and Peptide-Synthesis, pages 25-41, Oxford University Press, 1994.

Afin de permettre l'addition de la fonction amine sur la fonction acide carboxylique du mono-ester de l'acide maléique (XVIII), il convient au préalable de procéder à l'activation de ladite fonction acide carboxylique et cette activation peut se faire en particulier en mettant en œuvre les méthodes suivantes :

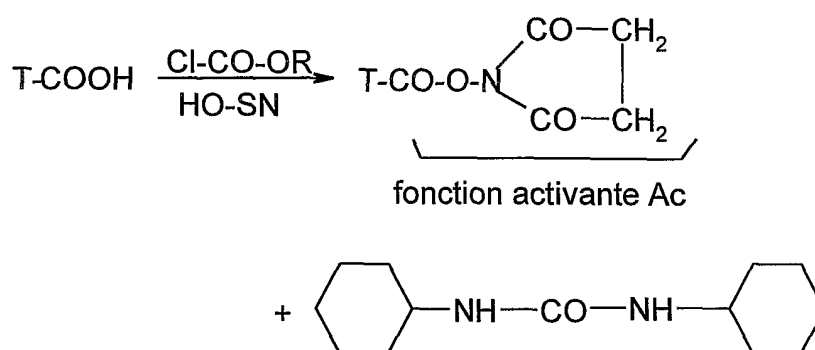
(j) activation par réaction avec un alkylchloroformiate, selon le schéma :



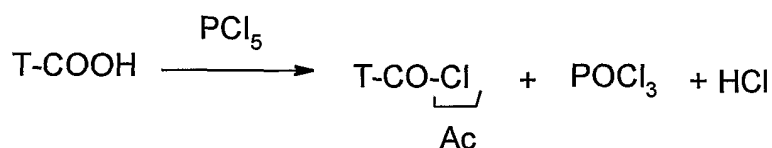
où T représente le reste $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^5\text{-COOR}^7$ et R représente un radical alkyle linéaire ayant par exemple 1 à 3 atomes de carbone ;

5

(2j) activation par réaction avec le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) en présence de préférence de N-hydroxysuccinimide (HO-SN), selon le schéma :



(3j) activation par réaction avec un composé chloré comme par exemple le chlorure de thionyle, le pentachlorure de phosphore, selon le schéma :

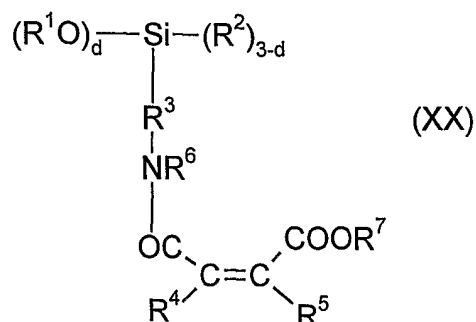


10

Les méthodes d'activation (j) et (2j) sont spécialement préférées.

Pour revenir aux procédés généraux (b) et (c) de préparation de composés à base de POS multifonctionnel, ils peuvent être conduits avantageusement en partant par exemple d'un organosilane de formule :

15



dans laquelle les symboles R^1 , R^2 , d , R^3 , R^6 , R^4 , R^5 et R^7 (différent de H) sont tels que définis ci-avant à propos de la formule (VI) et du point (3.3) concernant la formule (I).

Pareils organosilanes sont des produits qui peuvent être préparés en appliquant
5 l'un ou l'autre des procédés (g1) et (g2) décrits ci-avant, dans la conduite desquels on remplacera le POS aminé (XV) par l'alkoxysilane aminé de formule (XVII).

L'homme du métier comprendra que les POS précédemment décrits pourraient être préalablement greffés sur les charges blanches renforçantes, notamment sur de la silice, par l'intermédiaire de leur(s) fonction(s) Y, les charges blanches renforçantes ainsi
10 précouplées pouvant ensuite être liées à l'élastomère isoprénique par l'intermédiaire de leur(s) fonction(s) libre(s) X à double liaison éthylénique activée.

SECOND OBJET DE L'INVENTION

Un second objet de la présente invention concerne les compositions comprenant :

- 15 (B) au moins un élastomère isoprénique (ci-après noté composé B),
(C) une charge blanche renforçante (ci-après notée composé C), et
(A) une quantité adéquate d'agent de couplage consistant dans le composé A comprenant le POS multifonctionnel qui a été défini ci-avant, porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical hydrolysable et d'autre part
20 d'au moins une double liaison éthylénique activée (ou composé A_{POS}).

Plus précisément, ces compositions comprennent (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties d'élastomère(s) isoprénique(s) ou composé B,
- de 10 à 150 parties de charge blanche ou composé C, de préférence de 30 à
25 100 parties et plus préférentiellement de 30 à 80 parties,
- une quantité d'agent de couplage ou composé A qui apporte dans la composition de 0,5 à 15 parties de composé A_{POS} , de préférence de 0,8 à 10 parties et plus préférentiellement de 1 à 8 parties.

De manière avantageuse, la quantité d'agent de couplage, choisie dans les zones
30 générale et préférentielles précitées, est déterminée de manière à ce qu'elle représente de 1 % à 20 %, de préférence de 2 à 15 %, plus préférentiellement de 3 à 8 %, par rapport au poids de la charge blanche renforçante.

Nous allons revenir dans ce qui suit sur les définitions, tour à tour, du composé B consistant dans au moins un élastomère isoprénique, et du composé C consistant dans
35 une charge blanche renforçante.

Par élastomères isopréniques qui sont mis en œuvre pour les compositions conformes au second objet de l'invention, on entend plus précisément :

- (1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;
- (2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :
- 5 - (2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple : le butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3 (ou chloroprène), le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;
- (2.2) les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme
10 par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyl-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;
- (2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;
- 15 - (2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 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'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate
20 d'isobutyle ;
- (2.5) un mélange de plusieurs des monomères précités (2.1) à (2.4) entre eux ;
- les polyisoprènes copolymères contenant entre 99 % et 20 % en poids d'unités isopréniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités diéniques, vinyliques aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques, et consistant par exemple dans le
25 poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;
- (3) le caoutchouc naturel ;
- (4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromée, de ces
30 copolymères ;
- (5) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (4) entre eux ;
- (6) un mélange contenant une quantité majoritaire (allant de 51 % à 99,5 % et, de préférence, de 70 % à 99 % en poids) d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire (allant de 49 % à 0,5 % et, de préférence, de 30 % à 1 % en poids) d'un
35 ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

Par élastomère diénique autre qu'isoprénique, on entend de manière connue en soi : les homopolymères obtenus par polymérisation d'un des monomères diènes

conjugués définis ci-avant au point (2.1), comme par exemple le polybutadiène et le polychloroprène ; les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités (2.1) entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités (2.1) avec un ou plusieurs monomères insaturés précités (2.2),
5 (2.3) et/ou (2.4), comme par exemple le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile).

A titre préférentiel, on fait appel à un ou plusieurs élastomères isopréniques choisis parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ; (2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ; (3) le caoutchouc naturel ; (4) le caoutchouc butyle ; (5) un mélange des élastomères précités (1) à (4) entre eux ; (6) un mélange contenant une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile).
15

A titre plus préférentiel, on fait appel à un ou plusieurs élastomères isopréniques choisis parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ; (3) le caoutchouc naturel ; (5) un mélange des élastomères précités (1) et (3) ; (6) un mélange contenant une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène et le poly(butadiène-styrène).
20

Dans le présent mémoire, on entend définir par l'expression "charge blanche renforçante", une charge "blanche" (c'est-à-dire inorganique ou minérale), parfois appelée charge "claire", capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen que celui d'un agent de couplage, une composition d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturels(s) ou synthétique(s).
25

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de micro perles, de granulés ou de billes.

De manière préférentielle, la charge blanche renforçante ou composé C consiste dans la silice, l'alumine ou un mélange de ces deux espèces.
30

De manière plus préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.

A titre de silice susceptible d'être mise en œuvre dans l'invention conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées connues de l'homme de l'art présentant une surface spécifique BET $\leq$ à 450 m²/g. On préfère les silices de précipitation, celles-ci pouvant être classiques ou hautement dispersibles.
35

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de silices hautement dispersibles on peut citer celles ayant une surface spécifique CTAB égale ou inférieure à 450 m²/g et particulièrement celles décrites dans le brevet US-A-5 403 570 et les demandes de brevets WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128 dont le contenu est incorporé ici. Conviennent aussi les silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrite dans la demande de brevet EP-A-0 735 088 dont le contenu est également incorporé ici.

- 10 A titre plus préférentiel, conviennent bien les silices de précipitation ayant :
- une surface spécifique CTAB allant de 100 à 240 m²/g, de préférence de 100 à 180 m²/g,
 - une surface spécifique BET allant de 100 à 250 m²/g, de préférence de 100 à 190 m²/g,
 - 15 - une prise d'huile DOP inférieure à 300ml/100 g, de préférence allant de 200 à 295 ml/100 g,
 - un rapport spécifique BET/surface spécifique CTAB allant de 1,0 à 1,6.

Bien entendu par silice, on entend également des coupages de différentes silices. La surface spécifique CTAB est déterminée selon la méthode NFT 45007 de novembre 1987. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987. La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

- 25 A titre d'alumine renforçante, on utilise avantageusement une alumine hautement dispersible ayant :
- une surface spécifique BET allant de 30 à 400 m²/g, de préférence de 80 à 250 m²/g,
 - une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, de préférence au plus égale à 200 nm, et
 - 30 - un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH,
- telle que décrite dans le document EP-A-0 810 258.

Comme exemples non limitatifs de pareilles aluminés renforçantes, on citera notamment les aluminés A125, CR125, D65CR de la société BAÏKOWSKI.

Lorsque les compositions conformes au second objet de l'invention renferment comme agent de couplage un composé A comprenant un POS multifonctionnel porteur de fonction(s) X choisies parmi les radicaux de formules (II/2), (II/3), (II/4) et/ou (II/5), comme par exemple un composé A comprenant un polymère POS/2 de type acide ou un

polymère POS/2 de type ester, il peut être avantageux, au besoin en fonction des conditions particulières de réalisation de l'invention et de la destination finales des compositions de caoutchouc, d'ajouter dans la composition, au moins un activateur de couplage ou composé D.

5 Les compositions conformes à l'invention peuvent donc contenir en outre au moins un activateur de couplage, apte à activer c'est-à-dire à augmenter la fonction de couplage de l'agent de couplage décrit précédemment ; cet activateur de couplage, utilisé en très faible proportion (au plus égale à 1 partie pour 100 parties en poids d'élastomère(s)), est un initiateur radicalaire (encore appelé amorceur radicalaire) du type à amorçage
10 thermique.

De manière connue, un initiateur radicalaire est un composé organique susceptible, suite à une activation énergétique, de générer des radicaux libres *in situ*, dans son milieu environnant. L'initiateur radicalaire qui peut être introduit dans les compositions de l'invention est un initiateur du type à amorçage thermique, c'est-à-dire que l'apport
15 d'énergie, pour la création des radicaux libres doit se faire sous forme thermique. On pense que la génération de ces radicaux libres peut favoriser, lors de la fabrication (malaxage thermomécanique) des compositions de caoutchouc, une meilleure interaction entre l'agent de couplage et l'élastomère isoprénique.

On choisit de préférence un initiateur radicalaire dont la température de
20 décomposition est inférieure à 180°C, plus préférentiellement inférieure à 160°C, de telles gammes de températures permettant de bénéficier pleinement de l'effet d'activation du couplage, lors de la fabrication des compositions conformes à l'invention.

L'activateur de couplage, quand on en utilise un, est choisi de préférence dans le groupe constitué par les peroxydes, les hydroperoxydes, les composés azido, les
25 composés bis(azo), les peracides, les peresters et un mélange de deux ou de plus de deux de ces composés.

Plus préférentiellement, l'activateur de couplage, quand on en utilise un, est choisi dans le groupe constitué par les peroxydes, les composés bis(azo), les peresters ou un mélange de deux ou de plus de deux de ces composés. A titre d'exemples, on citera
30 notamment le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de lauryle, le peroxyde de cumyle, le peroxyde de *t*-butyle, le peracétate de *t*-butyle, l'hydroperoxyde de *t*-butyle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde de *t*-butyl cumyle, le peroxyde de 2,5-diméthyl-2,5-bis(*t*-butyl) 3-hexyne, le peroxyde de 1,3-bis (*t*-butyl-isopropyl) benzène, le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle, le perbenzoate de *t*-butyle, le peroxyde de 1,1 bis(*t*-
35 butyl)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 1,1'-azobis(isobutyronitrile) (en abrégé "AIBN"), le 1,1'-azobis(sepcentylnitrile), le 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile).

Selon un mode particulièrement préférentiel, l'initiateur radicalaire, quand on en utilise un, est le peroxyde de 1,1 bis(t-butyl)-3,3,5-triméthylcyclohexane.

Un tel composé est commercialisé, par exemple par la société Flexsys sous la dénomination Trigonox 29-40 (40% en poids de peroxyde sur un support solide de
5 carbonate de calcium).

Selon un autre mode particulièrement préférentiel, l'initiateur radicalaire, quand on en utilise un, est le 1,1'-azobis(isobutyronitrile).

Un tel composé est commercialisé par exemple par la société Du Pont de Nemours sous la dénomination Vazo 64.

10 Comme indiqué précédemment, l'initiateur radicalaire, quand on en utilise un, est employé en très faible proportion dans les compositions conformes à l'invention, à savoir à un taux allant de 0,05 à 1 partie, de préférence de 0,05 à 0,5 parties, et plus préférentiellement encore de 0,1 à 0,3 parties, pour 100 parties d'élastomère(s).

Bien entendu les compositions conformes à l'invention contiennent en outre tout ou
15 partie des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement utilisés dans le domaine des compositions d'élastomère(s) et de caoutchouc(s).

Ainsi, on peut mettre en œuvre tout ou partie des autres constituants et additifs suivants :

- s'agissant du système de vulcanisation, on citera par exemple :

- 20 - des agents de vulcanisation choisis parmi le soufre ou des composés donneurs de soufre, comme par exemple des dérivés de thiurame ;
- des accélérateurs de vulcanisation, comme par exemple des dérivés de guanidine, des dérivés de thiazoles ou des dérivés de sulfénamides ;
- des activateurs de vulcanisation comme, par exemple l'oxyde de zinc, l'acide
25 stérarique et le stéarate de zinc ;

- s'agissant d'autre(s) additif(s), on citera par exemple :

- une charge renforçante conventionnelle comme le noir de carbone (dans ce cas, la charge blanche renforçante mise en œuvre constitue plus de 50 % du poids de l'ensemble charge blanche renforçante + noir de carbone) ;
- 30 - une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante comme par exemple des argiles, la bentonite, le talc, la craie, le kaolin, le dioxyde de titane ou un mélange de ces espèces ;
- des agents antioxydants ;
- des agents antiozonants, comme par exemple la N-phényl-N'-(diméthyl-1,3
35 butyl)-p-phénylène-diamine ;
- des agents de plastification et des agents d'aide à la mise en œuvre.

S'agissant des agents d'aide à la mise en œuvre, on entend définir, notamment, des additifs susceptibles par exemple de limiter et/ou d'uniformiser l'échauffement des compositions et/ou d'éviter l'occurrence du phénomène de grillage. Pareils additifs peuvent être des lubrifiants, des agents de recouvrement de la charge blanche (agent
5 comportant la seule fonction Y susceptible de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche), des inhibiteurs de prévulcanisation, et ils peuvent permettre d'améliorer sensiblement, au besoin, la facilité de mise en œuvre des compositions à l'état cru. Pareils agents d'aide à la mise en œuvre consistent par exemple dans : des polyols ; des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols) ; des amines primaires,
10 secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines) ; des polydiméthylsiloxanes α,ω -dihydroxylés. Un pareil agent d'aide à la mise en œuvre, quand on en utilise un, est employé à raison de 0,05 à 10 parties en poids, et de préférence 0,08 à 8 parties, pour 100 parties en poids d'élastomère(s).

15 TROISIEME OBJET DE L'INVENTION

Un troisième objet de la présente invention concerne le procédé de préparation des compositions d'élastomère(s) comprenant une charge blanche renforçante et une quantité efficace d'agent de couplage. Ce procédé peut se faire selon un mode opératoire classique en une ou deux étapes.

20 Selon le procédé en une étape, on introduit et malaxe dans un mélangeur interne usuel, par exemple de type BANBURY ou de type BRABENDER, tous les constituants nécessaires à l'exception généralement du (ou des) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : du (ou des) accélérateurs de vulcanisation et/ou du (ou des) activateur(s) de vulcanisation. Le résultat de cette première étape de mélange est repris
25 ensuite sur un mélangeur externe, généralement un mélangeur à cylindres, et on y ajoute alors le (ou les) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : le (ou les) accélérateur(s) de vulcanisation et/ou le (ou les) activateur(s) de vulcanisation.

Il peut être avantageux pour la préparation de certains articles de mettre en œuvre un procédé en deux étapes conduites toutes les deux dans un mélangeur interne. Dans
30 la première étape, sont introduits et malaxés tous les constituants nécessaires à l'exception du (ou des) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : du (ou des) accélérateur(s) de vulcanisation et/ou du (ou des) activateurs de vulcanisation. Le but de la seconde étape qui suit est essentiellement de faire subir au mélange un traitement thermique complémentaire. Le résultat de cette seconde étape est repris également
35 ensuite sur un mélangeur externe pour y ajouter le (ou les) agent(s) de vulcanisation et

éventuellement : le (ou les) accélérateur(s) de vulcanisation, et/ou le (ou les) activateurs de vulcanisation.

La phase de travail en mélangeur interne est opérée généralement à une température allant de 80°C à 200°C, de préférence de 80°C à 180°C. Cette première
5 phase de travail est suivie de la seconde phase de travail en mélangeur externe en opérant à une température plus basse, généralement inférieure à 120°C et de préférence allant de 25°C à 70°C.

La composition finale obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore d'un profilé utilisable pour la fabrication d'articles en
10 élastomère(s).

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température allant généralement de 130°C à 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 minutes en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition
15 considérée.

Il va de soi que la présente invention, prise dans son second objet, concerne les compositions d'élastomère(s) précédemment décrites tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

20 QUATRIEME OBJET DE L'INVENTION

Un quatrième objet de la présente invention concerne les articles en élastomère(s) isoprénique(s) possédant un corps comprenant les compositions décrites ci-avant dans le cadre du second objet de l'invention. La présente invention est particulièrement utiles pour préparer des articles consistant par exemple dans des supports de moteurs, des
25 semelles de chaussures, des galets de téléphérique, des joints d'appareillages électroménagers et des gaines de câbles.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

30 EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un agent de couplage ou composé A selon l'invention, comprenant un polymère POS/1 de type imide.

Ce composé A est préparé par mise en œuvre du procédé (d) qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire, avec comme organosilane de départ de formule (X),
35 l'acide N-[γ-propyl(méthyl-diéthoxy)silane]maléamique.

1. Préparation du silane acide maléamique de départ :

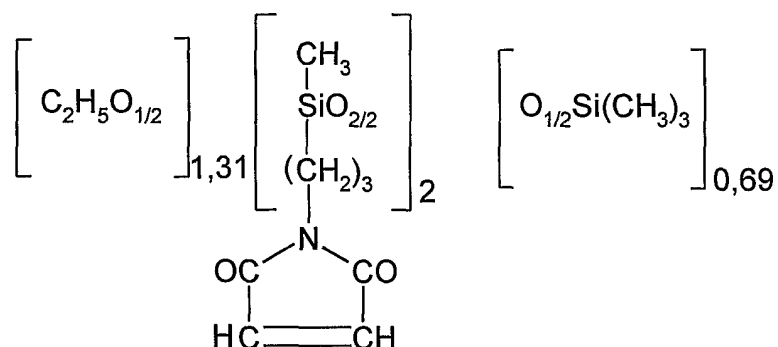
On opère dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée. Le γ -aminopropylsilane de formule $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$ (244,82 g, soit 1,28 moles) est coulé progressivement à la température de 20°C (température de la réaction maintenue à cette valeur par l'intermédiaire d'un bain d'eau glacée placé sous le réacteur), sur une solution d'anhydride maléique (128,2 g, soit 1,307 moles) dans le toluène comme solvant (442,5 g), sur une période de 105 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite abandonné à 23°C pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est filtré sur un verre fritté de porosité 3 et on récupère ainsi une solution du silane acide maléamique souhaité dans le toluène, solution qui est utilisée dans la forme où elle se trouve, pour la mise en œuvre du procédé (d) suivant. Cette solution contient 0,157 mole de silane acide maléamique pour 100 g de solution.

2. Préparation du composé A comprenant un polymère POS/1 de type imide par mise en œuvre du procédé (d) :

- 1^{er} temps : dans un réacteur en verre de 0,5 litre, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée, on introduit du $ZnCl_2$ (43,78 g, soit 0,3214 mole), puis le solide est chauffé à 80°C pendant 1 heure 30 minutes sous une pression réduite de $3.10^2 Pa$; le réacteur est remis à la pression atmosphérique en opérant sous atmosphère d'argon et on coule ensuite progressivement 91,45 g de la solution de silane acide maléamique (41,5 g, soit 0,143 moles) dans le toluène, obtenue précédemment au point 1 ;
- 2^{ème} temps : on porte le mélange réactionnel à la température de 54°C, puis on procède à la coulée progressive de l'hexaméthylidisilazane (65,12 g, soit 0,403 mole) sur une période d'une heure ; en fin de coulée, la température du milieu réactionnel est de 82°C, et elle est maintenue à cette valeur pendant encore 1 heure 30 minutes ;
- 3^{ème} temps : on introduit dans le milieu réactionnel de la N-méthylmorpholine (20,14 g, soit 0,199 mole), puis du triméthylchlorosilane (21,49 g, soit 0,198 mole) en se plaçant à une température d'environ - 20°C ; le milieu réactionnel résultant est abandonné sous agitation pendant 15 heures, en laissant la température remonter lentement vers la température ambiante (23°C) ;
- 4^{ème} temps : le milieu réactionnel obtenu est filtré sur un verre fritté de porosité 3 et contenant 2 cm de silice, puis le filtrat obtenu est dévolatilisé à 30°C en établissant une pression réduite de $10.10^2 Pa$ pour conduire à une huile brune comprenant l'oligomère POS/1 de type imide souhaité. Ladite huile brune a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium (^{29}Si). Les résultats de ces

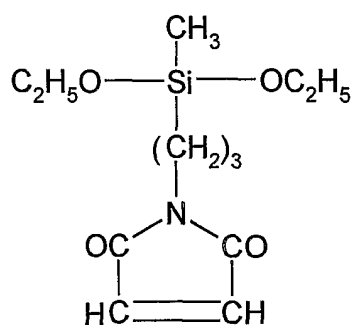
analyses révèlent que le produit de la réaction obtenu à l'issue du procédé (d) renferme :

- 62 % en poids de polymère POS/1 de type imide ayant la forme d'un oligomère de formule moyenne :



5

- et 38 % en poids de l'organosilane de formule :



EXEMPLE 2

10 Cet exemple illustre la préparation d'un agent de couplage ou composé A selon l'invention, comprenant un autre polymère POS/1 de type imide.

Cet autre composé A est préparé par mise en œuvre du procédé (e) qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire, avec comme organosilane de départ de formule (X), l'acide N-[γ-propyl(méthyl-diéthoxy)silane]maléamique.

15

1.- Préparation du silane acide maléamique de départ :

On opère dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée. Le γ-aminopropylsilane de formule $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (563 g, soit 2,944 moles) est coulé progressivement à la température de 20 – 22°C (température de la réaction maintenue à cette valeur par l'intermédiaire d'un bain d'eau glacée placé sous le réacteur) sur une solution d'anhydride maléique (300,1 g, soit 3,062 moles) dans le toluène comme solvant (1008 g), sur une période de 2 heures. Le milieu

20

réactionnel est ensuite abandonné à 23°C pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est filtré sur un verre fritté de porosité 3 et on récupère ainsi une solution du silane acide maléamique souhaité dans le toluène, solution qui est utilisée dans la forme où elle se trouve pour la mise en œuvre du procédé (e) suivant. Cette

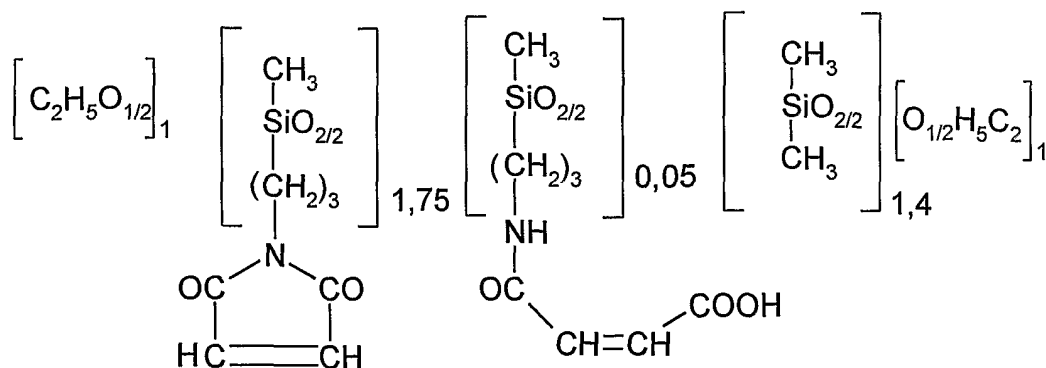
5 solution contient 0,157 mole de silane acide maléamique pour 100 g de solution.

2.- Préparation du composé A comprenant un autre polymère POS/1 de type imide par mise en œuvre du procédé (e) :

- 1^{er} temps : dans un réacteur en verre de 3 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée, on introduit du ZnCl_2 (168,2 g, soit 1,2342 moles), puis le solide est chauffé à 80°C pendant 1 heure 30 minutes sous une pression réduite de 4.10^2 Pa ; le réacteur est remis ensuite à la pression atmosphérique en opérant sous atmosphère d'argon et on coule ensuite 365 cm^3 de toluène, puis progressivement 704,8 g de la solution de silane acide maléamique (320 g, soit 1,107 moles) dans le toluène qui a été obtenue précédemment au point 1 ;
- 2^{ème} temps : l'ampoule de coulée est chargée par de l'hexaméthyltrisilazane cyclique (88,7 g, soit 0,404 mole) et par 208 cm^3 de toluène ; la température du milieu réactionnel est de 72°C, puis on procède à la coulée progressive de l'hexaméthyltrisilazane cyclique sur une période de 2 heures 25 minutes ; en fin de coulée, la solution organique orangée obtenue est chauffée à une température de 75°C et elle est maintenue à cette température pendant 15 heures ;
- 4^{ème} temps : le milieu réactionnel est filtré sur "filtre carton", puis le toluène est éliminé après dévolatilisation sous pression réduite.

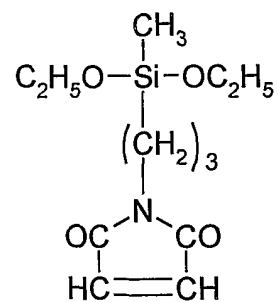
On obtient ainsi une huile jaune qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium (^{29}Si). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction obtenu à l'issue du procédé (e) renferme :

- 73,7 % en poids de polymère POS/1 de type imide ayant la forme d'un oligomère de formule moyenne :

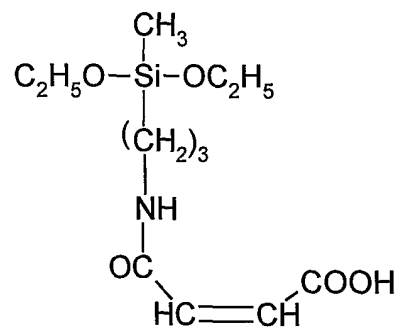


38

- 23,1 % en poids de l'organosilane de formule :

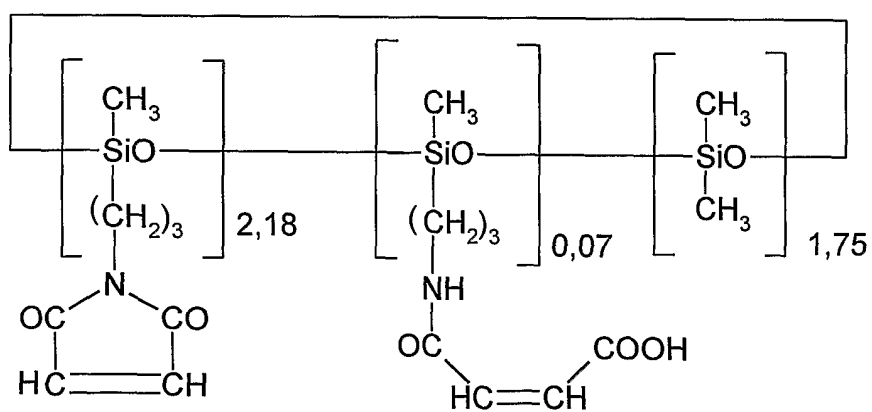


- 0,7 % en poids de l'organosilane de formule :



5

- et 2,5 % en poids du POS monofonctionnel cyclique de formule moyenne :



EXEMPLE 3

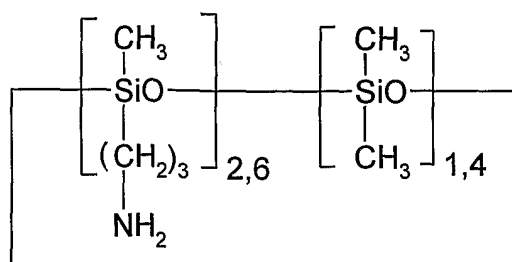
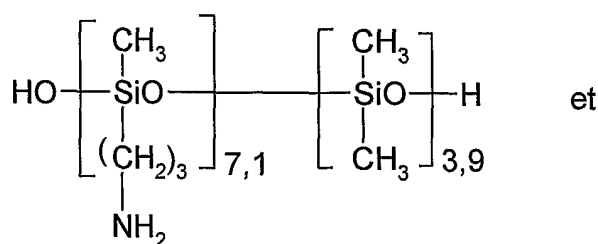
Cet exemple illustre la préparation d'un agent de couplage ou composé A selon l'invention, comprenant un polymère POS/2 de type acide.

- 5 Ce composé A est préparé par mise en œuvre du procédé (f) qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire, consistant à faire réagir un POS aminé de formule (XV) avec de l'anhydride maléamique.

1.- Préparation du POS aminé de départ :

- 10 Dans un réacteur en verre de 2 litres, muni d'un système d'agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit du γ -aminopropylsilane de formule $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$ (858,1 g, soit 4,484 moles), une huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (346,51 g) ayant une viscosité de 50 mPa.s à 25°C et titrant 12 % en poids d'OH, de l'eau (46,92 g, soit 2,608 moles), ainsi que du catalyseur à base de silicate de potassium (0,105 g). Le milieu réactionnel est chauffé à 95°C pendant 6 heures. Au bout
- 15 de ce temps le milieu réactionnel est abandonné 15 heures à température ambiante (23°C), puis il est neutralisé à l'aide de 0,241 g d'un mélange à base d'acide phosphorique et d'oligomères polydiméthylsiloxanes en opérant à 90°C pendant 1 heure. Le milieu réactionnel obtenu est ensuite dévolatilisé en opérant à 180°C et sous une pression réduite de 3.10^2 Pa, pendant 30 minutes.

- 20 Le POS aminé a été soumis à des analyses par RMN du proton et du silicium. Les résultats de ces analyses révèlent un mélange de structures linéaire (85 % molaire) et cyclique (15 % molaire) ayant les formules moyennes suivantes :



Le POS aminé ainsi obtenu contient 0,5 mole de fonctions amine pour 100 g de produit.

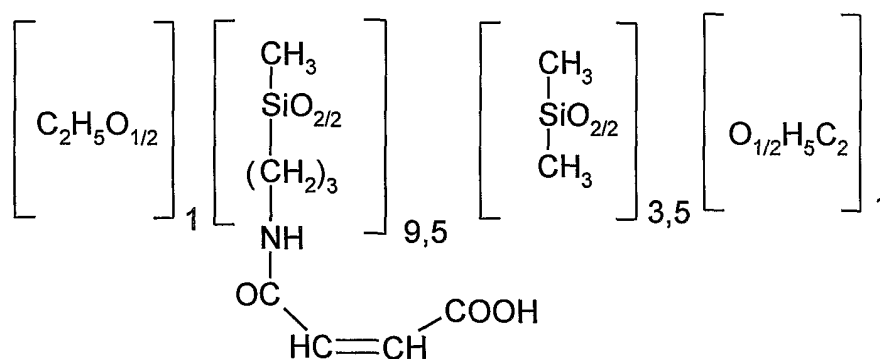
2.- Préparation du composé A comprenant un polymère POS/2 de type acide par mise en œuvre du procédé (f) :

5

Dans un réacteur en verre de 1 l, muni d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée, on introduit une solution d'anhydride maléique (30,67 g, soit 0,3128 mole) dans du CH_2Cl_2 comme solvant (400 cm^3), puis la température du milieu réactionnel est abaissée, à 8°C , et on coule ensuite progressivement, sur une période de 1 heure 10 15 minutes, le POS aminé (62,11 g) en maintenant la température du milieu réactionnel à 8°C pendant la coulée. En fin de coulée, le milieu réactionnel est abandonné 15 heures à température ambiante (23°C). Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite en opérant à une température qui n'excède pas 30°C .

On obtient ainsi une huile qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et 15 par RMN du silicium (^{29}Si). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction obtenu à l'issue du procédé (f) renferme :

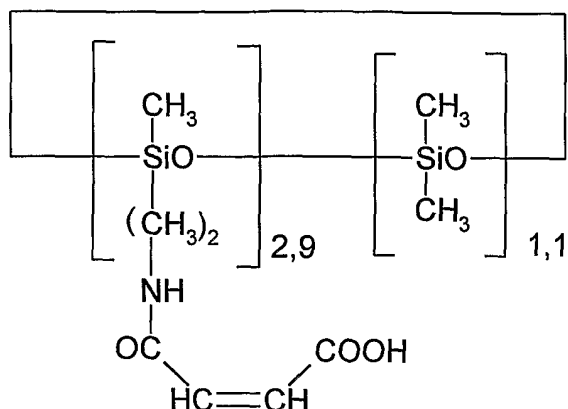
- 91,3 % en poids du polymère POS/2 de type acide de formule moyenne :



- et 8,7 % en poids du POS monofonctionnel cyclique de formule moyenne :

20

25



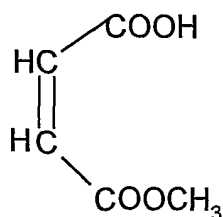
EXEMPLE 4

Cet exemple illustre la préparation d'un agent de couplage ou composé A selon l'invention, comprenant un polymère POS/2 de type ester.

Ce composé A est préparé par mise en œuvre du procédé (h) [avec méthode d'activation (2j)] qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire.

1.- Alcoololyse de l'anhydride maléique :

Dans un réacteur tétracol de 2 litres, l'anhydride maléique est introduit (698,1 g, soit 7,12 moles), puis il est fondu par chauffage du réacteur à l'aide d'un bain d'huile porté à 70°C. Une fois la totalité de l'anhydride fondue, on introduit, sous agitation, du méthanol (221,4 g, soit 6,92 moles) via une ampoule de coulée. Le milieu est ensuite laissé sous agitation pendant 20 heures à 23°C, puis il est dévolatilisé en établissant une pression réduite de 10.10²Pa pendant 1 heure, et enfin il est filtré sur papier-filtre. On récupère ainsi 786,9 g de monométhylester de l'acide maléique de formule (rendement de 86 %) :



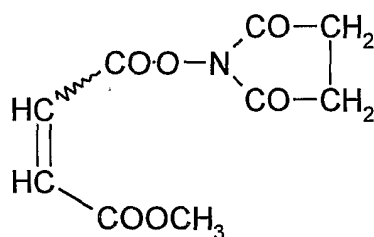
2.- Préparation du dérivé ester activé selon la méthode d'activation (2j) :

Dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'une agitation mécanique et d'une ampoule de coulée, sont introduits : la N-hydroxysuccinimide (39,20 g, soit 0,3406 mole), du tétrahydrofurane comme solvant (200 cm³) et le monométhylester de l'acide

maléique (40,1 g, soit 0,3085 mole). Le milieu réactionnel est mis sous agitation, et la coulée de la dicyclohexylcarbodiimide (69,3 g, soit 0,3363 mole) est réalisée progressivement, à température ambiante (23°C), sur une période de 10 minutes. Le milieu devient hétérogène à cause de la précipitation de dicyclohexylurée.

- 5 Après une période de réaction de 50 minutes, le milieu réactionnel est filtré sur "büchner" et le filtrat est concentré par évaporation à une température n'excédant pas 35°C. Le milieu réactionnel résiduel est abandonné à une température de 4°C pendant 15 heures, puis il est à nouveau filtré sur un verre fritté contenant 10 cm de silice. Le second filtrat obtenu est complètement dévolatilisé sous pression réduite pour éliminer le
- 10 solvant restant et le solide finalement obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2 / éther éthylique ; les eaux-mères de cette recristallisation sont récupérées, concentrées et une deuxième recristallisation est réalisée.

On récupère ainsi 41 g (rendement de 55 %) du dérivé ester activé de formule :



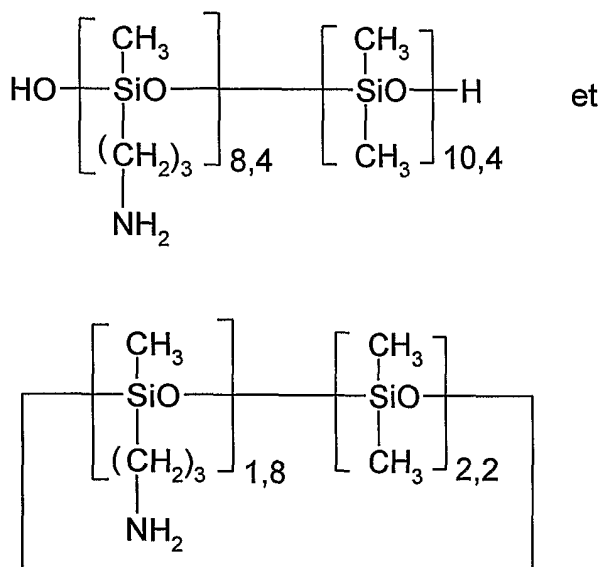
15 3.- Préparation du POS aminé :

- Dans un réacteur en verre de 4 litres muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit du γ -aminopropylsilane de formule : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (1700,3 g, soit 8,9 moles). La coulée de l'eau (1442,5 g, soit 80,13 moles) se fait à l'aide d'une pompe de coulée ayant un débit de 10 cm^3 / heure. La
- 20 réaction est exothermique tout au long de la coulée et la température n'est pas régulée. Au bout de 3 heures de réaction, un mélange eau-éthanol est éliminé sous pression réduite de 10.10^1 Pa, d'abord à 40°C, puis ensuite à 70°C pour éliminer complètement l'éthanol et conduire ainsi à une huile aminée intermédiaire.

- Dans un autre réacteur de 1 litre, muni aussi d'une agitation mécanique et d'un
- 25 réfrigérant, on introduit 350,24 g de l'huile aminée intermédiaire obtenue à l'issue de l'étape précédente, une huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (230,92 g) ayant une viscosité de 50 mPa.s à 25°C et titrant 12 % en poids d'OH, ainsi que du catalyseur à base de silicate de potassium (0,0416 g). Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C pendant 6 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est abandonné 15 heures à
- 30 température ambiante (23°C), puis il est neutralisé à l'aide de 0,0974 g d'un mélange à base d'acide phosphorique et d'oligomères polydiméthylsiloxanes, en opérant à 90°C

pendant 1 heure. Le milieu réactionnel obtenu est filtré sur un filtre microporeux de 0,5 µm.

Le POS aminé obtenu a été soumis à des analyses par RMN du proton et du silicium. Les résultats de ces analyses révèlent un mélange de structures linéaire (74 % molaire) et cyclique (26 % molaire) ayant les formules moyennes suivantes :



Le POS ainsi obtenu contient 0,51 fonction amine pour 100 g de produit.

10 4.- Préparation du composé A comprenant un polymère POS/2 de type ester par couplage du dérivé ester activé avec le POS aminé :

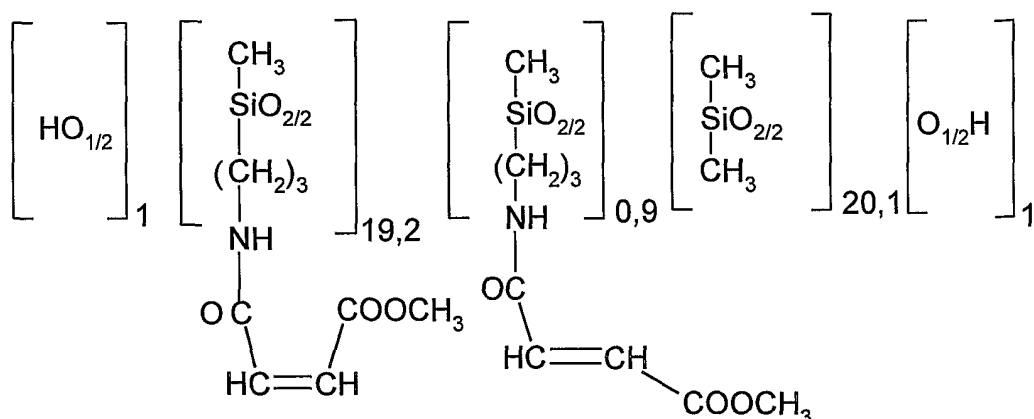
Le dérivé ester activé tel que préparé au point 2 ci-avant (39,83 g, soit 0,175 mole) est introduit dans un réacteur tétracol avec 200 cm³ de CH₂Cl₂ comme solvant. Le POS aminé tel que préparé au point 3, ci-avant (30,82 g) est solubilisé dans 200 cm³ de CH₂Cl₂, puis la solution est introduite dans une ampoule de coulée. La coulée est réalisée progressivement sur une période d'1 heure, sur un milieu réactionnel qui a été refroidi au préalable à 5°C par un bain d'eau glacée.

La coulée terminée, le milieu réactionnel est mis à réagir à température ambiante (23°C) pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu est transvasé dans une ampoule de décantation, puis il est lavé 4 fois de suite avec de l'eau. Le rajout d'une solution aqueuse saturée en NaCl est nécessaire pour aider à la séparation des phases. La phase organique résiduelle est récupérée, séchée sur MgSO₄, puis filtrée sur du papier-filtre et finalement le solvant est éliminé sous pression réduite et à température ambiante (23°C).

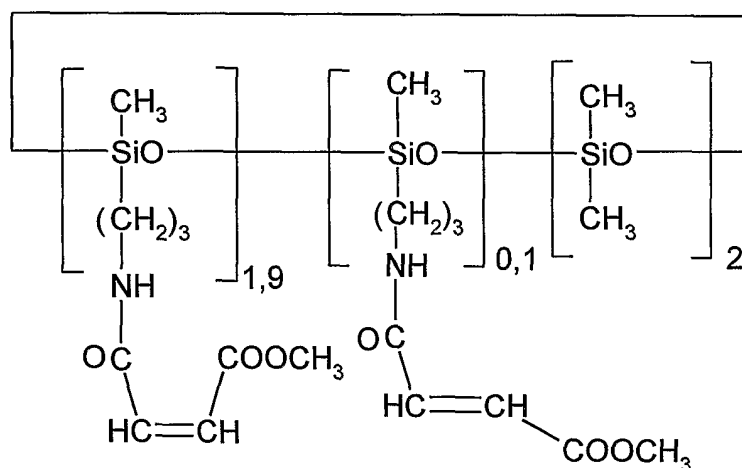
On obtient ainsi une huile qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium (^{29}Si). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction obtenu à l'issue du procédé (h) renferme :

- 94,8 % en poids de polymère POS/2 de type ester de formule moyenne :

5



- et 5,2 % en poids du POS monofonctionnel cyclique de formule moyenne :



EXEMPLES 5 A 8

- 10 Ces exemples ont pour but de démontrer les performances de couplage (charge blanche-élastomère isoprénique) d'un composé A comprenant un POS multifonctionnel (composé A_{POS}) qui a été défini ci-avant, porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical alkoxy et d'autre part d'au moins une double liaison éthylénique activée. Ces performances sont comparées à celles d'un agent de
- 15 couplage conventionnel à base d'un silane TESPT.

On compare 6 compositions d'élastomères isopréniques représentatives de formulations de semelles de chaussures. Ces 6 compositions sont identiques aux différences près qui suivent :

- composition n° 1 (témoin 1) : absence d'agent de couplage ;
- 5 - composition n° 2 (témoin 2) : agent de couplage à base de silane TESPT (4 pce) ;
- composition n° 3 (exemple 5) : agent de couplage ou composé A, apportant dans la composition 1,86 pce de polymère POS/1 de type imide, préparé à l'exemple 1 ;
- composition n° 4 (exemple 6) : agent de couplage ou composé A, apportant dans la composition 2,65 pce de polymère POS/1 de type imide, préparé à l'exemple 2 ;
- 10 - composition n° 5 (exemple 7) : agent de couplage ou composé A, apportant dans la composition 4,66 pce du polymère POS/2 de type acide, préparé à l'exemple 3 ;
- composition n° 6 (exemple 8) : agent de couplage ou composé A, apportant dans la composition 5,02 pce du polymère POS/2 de type ester, préparé à l'exemple 4.

15 1) Constitution des compositions d'élastomères isopréniques :

Dans un mélangeur interne de type BRABENDER, on prépare les compositions suivantes dont la constitution, exprimée en parties en poids, est indiquée dans le tableau I donné ci-après :

20

25

30

Tableau I

Composition		Témoin 1	Témoin 2	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Caoutchouc NR	(1)	85	85	85	85	85	85
Caoutchouc BR 1220	(2)	15	15	15	15	15	15
Silice	(3)	50	50	50	50	50	50
Oxyde de zinc	(4)	5	5	5	5	5	5
Acide stéarique	(5)	2	2	2	2	2	2
Silane TESPT	(6)	-	4	-	-	-	-
Composé A comprenant le polymère POS/1 de type imide préparé à l'exemple 1		-	-	3	-	-	-
Composé A comprenant le polymère POS/1 de type imide préparé à l'exemple 2		-	-	-	3,6	-	-
Composé A comprenant le polymère POS/2 de type acide préparé à l'exemple 3		-	-		-	5,1	-
Composé A comprenant le polymère POS/2 de type ester préparé à l'exemple 4		-	-		-	-	5,3
TBBS	(7)	2	2	2	1	2	2
DPG	(8)	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Soufre	(9)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

- 5 (1) Caoutchouc naturel, d'origine Malaisienne, commercialisé par la Société SAFIC-ALCAN sous la référence SMR 5L ;
- (2) Caoutchouc de polybutadiène à haut taux de produits d'addition cis-1,4, commercialisé par la Société SHELL ;
- (3) Silice Zéosil 1165 MP, commercialisé par la Société RHODIA - Silices ;
- 10 (4) et (5) Activateurs de vulcanisation ;
- (6) Tétrasydure de bis 3-triéthoxysilylpropyle, commercialisé par la Société DEGUSSA sous la dénomination Si-69 ;
- (7) N-tertiobutyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (accélérateur de vulcanisation) ;
- (8) Diphenyl guanidine (accélérateur de vulcanisation) ;
- 15 (9) Agent de vulcanisation.

2) Préparation des compositions :

Dans un mélangeur interne de type BRABENDER, on introduit les divers constituants dans l'ordre, aux temps et aux températures indiqués ci-après :

5

<u>Temps</u>	<u>Température</u>	<u>Constituants</u>
0 minute	80°C	Caoutchouc NR
1 minute	90°C	Caoutchouc BR
2 minutes	100°C	2/3 silice + agent de couplage
4 minutes	120°C	1/3 silice + acide stéarique + oxyde de zinc
5 minutes	140 à 150°C	vidange

La vidange ou tombée du contenu du mélangeur se fait après 5 minutes. La température atteinte est d'environ 145°C.

10 Le mélange obtenu est introduit ensuite sur un mélangeur à cylindres, maintenu à 30°C, et on introduit le TBBS, la DPG et le soufre. Après homogénéisation, le mélange final est calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

3) Propriétés rhéologiques des compositions :

15 Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau II suivant les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 160°C pendant 30 minutes à l'aide d'un rhéomètre MONSANTO 100 S.

Selon ce test la composition à tester est placée dans la chambre d'essai réglée à la température de 160°C, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée. A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine : le couple minimum qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ; le couple maximum et le delta-couple qui reflètent le taux de réticulation entraîné par l'action du système de vulcanisation ; le temps T-90 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 90 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation) ; et le temps de grillage TS-2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au dessus du couple minimum à la température considérée (160°C) et qui reflète le temps pendant lequel il est possible de mettre en oeuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation.

20

25

30

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

Tableau II

Rhéologie MONSANTO	Témoin 1	Témoin 2	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
Couple mini	27,1	15,3	18,2	15,7	12,2	17,4
Couple maxi	81,5	108,5	92,8	97,8	94,7	85,4
Delta-couple	54,4	93,2	74,6	82,1	82,5	68,1
TS-2 (minutes)	4	3,6	3,1	2,5	3,87	3,73
TS-90 (minutes)	7,4	7,33	6,4	5,69	7,15	6,8

5

4) Propriétés mécaniques des vulcanisats :

Les mesures sont réalisées sur les compositions uniformément vulcanisées 20 minutes à 160°C.

10

Les propriétés mesurées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III suivant :

Tableau III

Propriétés mécaniques	Témoin 1	Témoin 2	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Module 10 % (1)	0,65	0,89	0,75	0,81	0,88	0,69
Module 100 % (1)	1,31	3,54	2,56	2,9	2,4	1,78
Module 300 % (1)	3,7	15,2	12,3	14,1	9,5	7
Allongement à la rupture (1)	810	370	480	400	530	680
Résistance à la rupture (1)	23,8	19	24	21	21,6	24
Indices de renforcement :						
M 300 % / M 100 %	2,8	4,3	4,8	4,9	4	3,9
Dureté Shore A (2)	65	74	70	70	69	68
Résistance à l'abrasion (3)	227	113	89	90	134	149

15

- (1) Les essais de traction sont réalisés conformément aux indications de la norme NF T 46-002 avec des éprouvettes de type H2. Les modules 10 %, 100 %, 300 %, et la

résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %.

(2) La mesure est réalisée selon les indications de la norme ASTM D 3240. La valeur donnée est mesurée à 15 secondes.

5 (3) La mesure est réalisée selon les indications de la norme NF T 46-012 en utilisant la méthode 2 avec porte éprouvette tournant. La valeur mesurée est la perte de substance (en mm³) à l'abrasion ; plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion.

10 Nous constatons que, après cuisson, les compositions des exemples 5 à 8 présentent des valeurs de modules sous forte déformation (M 300 %) et d'indices de renforcement plus élevées que le mélange témoin sans agent de couplage et qui peuvent être supérieures à celles obtenues avec le silane TESPT (témoin 2).

15 Notons également que tous les mélanges cités présentent une résistance à l'abrasion très sensiblement supérieure à celle du témoin 1.

L'amélioration de ces indicateurs est connue de l'homme de métier comme démontrant une amélioration significative du couplage charge blanche-élastomère due à un incontestable effet couplant des agents de couplage introduits dans les compositions des exemples 5 à 8.

20 Soulignons tout particulièrement que l'agent de couplage utilisé dans l'exemple 6 (composé comprenant le polymère POS/1 de type imide préparé à l'exemple 2) conduit à un compromis particulièrement intéressant de propriétés puisqu'il permet d'obtenir tout à la fois :

- des viscosités proches de celles atteintes avec le TESPT (témoin 2),
- 25 - un module à 300 % assez proche de celui conféré par le TESPT,
- un indice de renforcement sensiblement plus élevé que celui obtenu avec le TESPT,
- un excellent niveau de résistance à l'abrasion sensiblement meilleur que celui conféré par le TESPT.

30

35

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une quantité efficace d'un agent de couplage consistant dans un composé A porteur d'au moins deux fonctions notées Y et X, greffable d'une part sur la charge blanche au moyen de la fonction Y et d'autre part sur l'élastomère au moyen de la
5 fonction X ; comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions de caoutchouc comprenant :

- (B) au moins un élastomère de type caoutchouc, naturel ou synthétique ;
- (C) une charge blanche à titre de charge renforçante ;

→ ladite utilisation étant caractérisée en ce que :

- 10 - l'agent de couplage est un composé A qui comprend un POS multifonctionnel (composé A_{POS}) comportant, par molécule, et attachés à des atomes de silicium, d'une part, au titre de la fonction Y, au moins une fonction hydroxyle et/ou au moins une fonction hydrolysable et d'autre part, au titre de la fonction X, au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée ;
- 15 - ledit agent de couplage est incorporé dans des compositions de caoutchouc à base d'élastomère(s) isoprénique(s) ; et
- la quantité dudit agent de couplage est déterminée de manière à apporter dans la composition de caoutchouc isoprénique au moins 0,5 pce (partie en poids pour 100 parties en poids d'élastomère(s)) de POS (composé A_{POS}).

20

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que, à titre de fonction(s) X, l'agent de couplage ou composé A comporte au moins une double liaison éthylénique qui est activée par au moins un groupe électro-attracteur adjacent choisi parmi les radicaux porteurs d'au moins une des liaisons C=O, C=C, C≡C, OH, OR (R alkyle), CN
25 ou OAr (Ar aryle), ou d'au moins un atome de soufre et/ou d'azote, ou d'au moins un halogène.

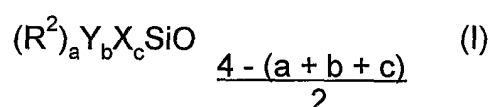
3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le groupe électro-attracteur adjacent est choisi parmi les radicaux acyles (-COR), carbonyles (>C=O),
30 carboxyle (-COOH), carboxy-esters (-COOR), carbamyles (-CO-NH₂ ; -CO-NH-R ; -CO-N-R₂), alkoxy (-OR), aryloxy (-OAr), hydroxy (-OH), alcényles (-CH=CHR), alcynyles (-C≡CR), naphtyle (C₁₀H₇-), phényle (C₆H₅-), les radicaux porteurs d'au moins un atome de soufre (S) et/ou d'azote (N) ou d'au moins un halogène.

35 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le groupe électro-attracteur adjacent est un groupe carbonyle (=C=O).

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, à titre de fonction(s) Y, l'agent de couplage ou composé A comporte une fonctionnalité qui est choisie parmi au moins un radical hydroxyle, au moins un radical alkoxy de formule R^1O où R^1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone, et un mélange de radicaux hydroxyle(s) et alkoxy(s).

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que la fonctionnalité Y est choisie parmi au moins un radical hydroxyle, au moins un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et un mélange de radicaux hydroxyle(s) et alkoxy(s) en C_1-C_6 .

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un composé A qui comprend un POS multifonctionnel contenant des motifs semblables ou différents de formule :

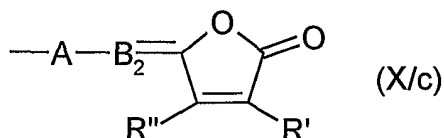
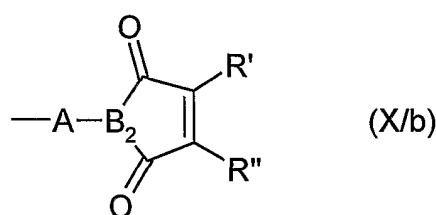
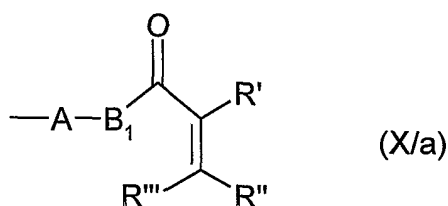


dans laquelle :

- (1) les symboles R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- (2) les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun une fonction hydroxyle ou alkoxy R^1O où R^1 a la définition générale donnée ci-avant dans la revendication 5 ;
- (3) les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée, choisie :
 - (3.1) parmi les fonctions portant une double liaison éthylénique activée par au moins un groupe activant ayant les définitions données ci-avant dans l'une quelconque des revendications 2 à 4 ;
- (4) les symboles a, b et c représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires choisis parmi :
 - + a : 0, 1, 2 ou 3 ;
 - + b : 0, 1, 2 ou 3 ;
 - + c : 0 ou 1 ;

- + la somme $a + b + c$ étant différente de zéro et ≤ 3 ;
- (5) le taux de motifs $R^{11}SiO_{3/2}$ (motifs "T") où R^{11} est choisi parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , Y et X, ce taux étant exprimé par le nombre, par molécule, de ces motifs pour 100 atomes de silicium, est égal ou inférieur à 30 % ;
- 5 (6) le taux de fonctions Y, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions Y pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,8 % ;
- (7) le taux de fonctions X, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions X pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,4 %.
- 10 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que dans la formule (I), point (3), les symboles X, identiques ou différents représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée choisie :
- (3.2) parmi les radicaux ayant les formules (X/a), (X/b), (X/c) suivantes, et leurs mélanges :

15



20

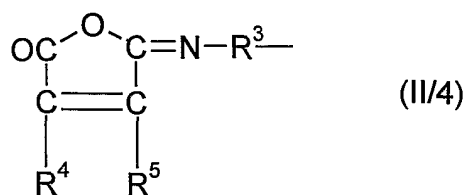
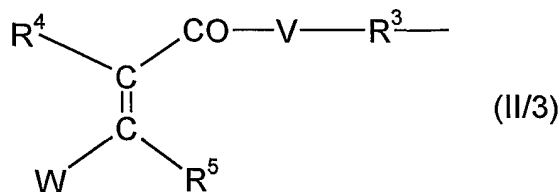
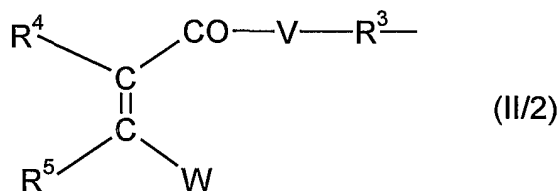
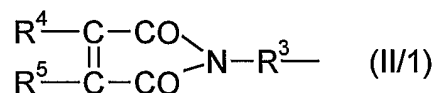
formules dans lesquelles :

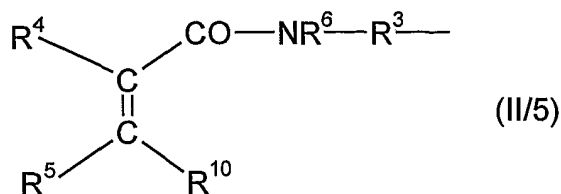
+ B_1 est O, NH, N-alkyl, N-phényl, S, CH_2 , CH-alkyl ou CH-phényl ;

- + B₂ est N, CH, C-alkyl ou C-phényl ;
- + les radicaux R', R'' et R''', identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les radicaux R'' et/ou
- 5 R''' pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOH ou un groupe dérivé de type ester ou amide ;
- + le radical divalent A est destiné à assurer la liaison avec la chaîne polysiloxane et consiste dans un radical divalent hydrocarboné, saturé ou non saturé, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes comme l'oxygène et l'azote, comprenant de 1
- 10 à 18 atomes de carbone.

9. Utilisation selon les revendications 7 et 8, caractérisée en ce que dans la formule (I), point (3), les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée choisie :

- 15 (3.3) parmi les radicaux ayant les formules (II/1) à (II/5) suivantes, et leurs mélanges :





formules dans lesquelles :

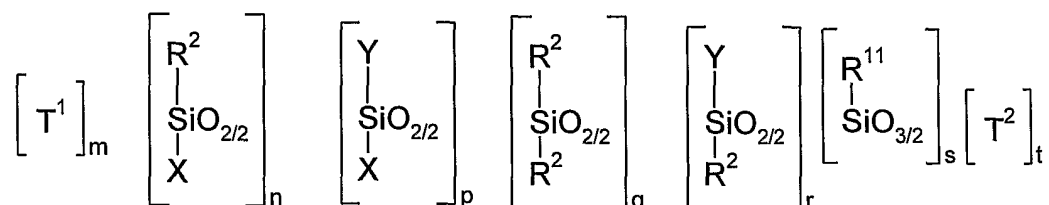
- 5 + le symbole V représente un radical divalent $-\text{O}-$ ou $-\text{NR}^6-$;
- + le symbole W représente un groupe monovalent COOR^7 ou un groupe monovalent CONR^8R^9 ;
- + R^3 est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à
- 10 un atome de silicium, ledit radical R^3 pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote), et en particulier par au moins un reste divalent de formule générale $\overset{\text{V1}}{\text{reste}}\overset{\text{V2}}$ choisi parmi : $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{COO}-\text{cyclohexylène}$ (éventuellement substitué par un radical OH)-, $-\text{O}-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_2-C_6 , éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, $-\text{O}-\text{CO}-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_2-C_6 , éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$, et $-\text{NH}-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)- $\text{CO}-\text{NH}-$; R^3 représente encore un radical aromatique divalent de formule générale $\overset{\text{V1}}{\text{radical}}\overset{\text{V2}}$ choisi parmi :
- 15 $-\text{phénylène}(\text{ortho}, \text{méta} \text{ ou } \text{para})-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)-, $-\text{phénylène}(\text{ortho}, \text{méta} \text{ ou } \text{para})-\text{O}-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)-, $-\text{alkylène}(\text{linéaire} \text{ ou } \text{ramifié} \text{ en } \text{C}_2-\text{C}_6)-\text{phénylène}(\text{ortho}, \text{méta} \text{ ou } \text{para})-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_1-C_6 -, et $-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)- phénylène (ortho, méta ou para)- $\text{O}-\text{alkylène}$ (linéaire ou ramifié en C_1-C_6)- ; de manière
- 20 préférée, le symbole R^3 représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$; de manière plus préférée, R^3 est un radical $-(\text{CH}_2)_2-$ ou $-(\text{CH}_2)_3-$; avec la précision selon laquelle, dans les définitions de R^3 qui précèdent, les restes et radicaux divalents
- 25 mentionnés quand ils ne sont pas symétriques, peuvent être positionnés avec la valence v1 à gauche et à la valence v2 à droite ou inversement avec la valence v2 à gauche et la valence v1 à droite ;
- 30

- + les symboles R^4 et R^5 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, R^5 pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOR^7 ;
- 5 + les symboles R^6 , R^7 , R^8 , R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les symboles R^8 et R^9 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle unique saturé ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle.
- 10
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que les fonctions X sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1) à (II/5) et leurs mélanges dans lesquelles :
- + le symbole V est un radical $-\text{O}-$ ou $-\text{NR}^6-$ où R^6 possède la définition préférée indiquée ci-après ;
- 15 + le symbole W est un groupe COOR^7 ou un groupe CONR^8R^9 où les radicaux R^7 , R^8 et R^9 possèdent les définitions préférées indiquées ci-après ;
- + le symbole R^3 représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : -
 $(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$,
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$;
- 20 + les symboles R^4 et R^5 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome de chlore, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, R^5 pouvant représenter en plus un groupe COOR^7 où le radical R^7 possède la définition préférée indiquée ci-après ;
- + les symboles R^6 , R^7 , R^8 , R^9 et R^{10} sont choisis parmi un atome d'hydrogène, et les
 25 radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, les symboles R^8 et R^9 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pyrrolidinyne ou pipéridyle.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que dans la formule (I) :
- 30 (1) les symboles R^2 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et phényle ;
- (2) les symboles Y représentent chacun une fonction hydroxyle ou une fonction alkoxyne R^1O où R^1 a la définition préférée donnée ci-avant dans la revendication 6 ;
- (5) le taux de motifs "T" est égal ou inférieur à 20 % ;
- 35 (6) le taux de fonctions Y se situe dans l'intervallant allant de 1 à 100 % ;
- (7) le taux de fonctions X se situe dans l'intervalle allant de 0,8 à 100 %.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un composé A qui comprend un POS multifonctionnel choisi parmi :

- les POS qui sont essentiellement linéaires et possèdent la formule moyenne suivante :



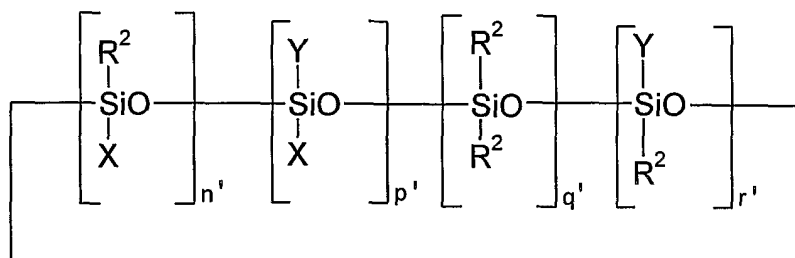
(III)

5

dans laquelle :

- (1') les symboles T^1 sont choisis parmi les motifs $HO_{1/2}$ et $R^1O_{1/2}$, où le radical R^1 est tel que défini ci-avant ;
- 10 (2') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi les motifs $HO_{1/2}$, $R^1O_{1/2}$ et le motif $(R^2)_3SiO_{1/2}$, où les radical R^1 et R^2 sont tels que définis ci-avant aux points (2) et (1) concernant la formule (I) ;
- (3') les symboles R^2 , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) [pris dans ses branches (3.1), (3.2) ou (3.3)] et (2) concernant la formule (I) ;
- 15 (4') les symboles R^{11} sont choisis parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , X et Y ;
- (5') les symboles m, n, p, q, r, s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- m et t sont l'un et l'autre des nombres toujours différents de zéro dont la somme est
 - 20 égale à $2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - 25 ▪ s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75,
 - quand $n = 0$, p est toujours un nombre différent de zéro et quand $p = 0$, n est toujours un nombre différent de zéro,
 - la somme $n + p + q + r + s + t$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 2 à 250,

- le rapport $100 s / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de motifs "T" est ≤ 30 ,
 - le rapport $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^{11} = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions Y est ≥ 1 ,
 - le rapport $100 (n + p + s \text{ [quand } R^{11} = X]) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions X est ≥ 1 ;
- 5
- les POS qui sont cycliques et possèdent la formule moyenne suivante :



(III')

dans laquelle :

- (3''') les symboles R^2 , X et Y sont telsque définis ci-avant aux points (1), (3) [pris dans ses branches (3.1), (3.2) ou (3.3)] et (2) concernant la formule (I) ;
- 10 (5''') les symboles n' , p' , q' et r' représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- n' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - p' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - 15 ▪ quand $n' = 0$, p' est au moins égal à 1,
 - quand $p' = 0$, n' est au moins égal à 1 et r' est aussi au moins égal à 1,
 - q' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - r' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 2,
 - la somme $n' + p' + q' + r'$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
 - 20 ▪ le rapport $100 (p' + r') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction Y va de 4 à 100,
 - le rapport $100 (n' + p') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction X va de 10 à 100 ;
- et les mélanges des POS de formules (III) et III').

25

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un composé A qui comprend un POS multifonctionnel choisi parmi les oligomères et les polymères POS/1 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) dans laquelle :

- (1'') les symboles T^1 sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;
- (2'') les symboles T^2 , sont définis comme indiqué ci-avant au point (2') ;
- (3'') • les fonctions X, identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1), (II/2), (II/3), et leurs mélanges, avec les conditions selon lesquelles :
- 5 - dans les formules (II/2) et (II/3), le symbole $V = -NR^6$ - où $R^6 = H$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où $R^7 = H$,
 - au moins une des fonctions X répond à la formule (II/1),
 - quand, le cas échéant, on a un mélange de fonction(s) X de formule (II/1) avec des fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3), la fraction molaire de fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3) dans l'ensemble des fonctions X est en moyenne
 - 10 égale ou inférieure à 12 % en mole,
 - les symboles R^3 , R^4 et R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) sont tels que définis ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I) ;
 - les symboles R^2 et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1) et (2) concernant
 - 15 la formule (I) ;
- (4'') les symboles R^{11} sont choisis parmi les radicaux R^2 , les fonctions X conformes au point (3'') et les fonctions Y;
- (5'') les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- 20 ▪ $m + t = 2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
 - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
 - quand $n = 0$, p est au moins égale à 1 et quand $p = 0$, n est au moins égal à 1,
 - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
 - 25 ▪ s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
 - la somme $n + p + q + r + s + t$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 2 à 50,
 - le rapport $100 s / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 10,
 - le rapport $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^{11} = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le
 - 30 taux de fonctions Y va de 4 à 100,
 - le rapport $100 (n + p + s \text{ [quand } R^{11} = X]) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100.

14. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent de couplage

35 est un composé A qui comprend un POS multifonctionnel choisi parmi les oligomères et

les polymères POS/2 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) dans laquelle :

(1''') les symboles T^1 sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;

(2''') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi le motif $HO_{1/2}$ et le motif $R^1O_{1/2}$ tel que défini ci-avant au point (1') ;

(3''') • les fonctions X, identiques ou différentes, sont choisies parmi :

+ soit les radicaux de formules (II/2), (II/3) et leurs mélanges, où :

- d'une part le symbole $V = -NR^6-$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où $R^7 = H$, et

- d'autre part les symboles R^3 , R^4 , R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) et R^6 sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I),

(on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymère POS/2 de type acide),

+ soit les radicaux de formules (II/2), (II/3) et leurs mélanges, où :

- d'une part le symbole $V = -NR^6-$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où R^7 différent de H est un radical tel que défini ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I), et

- d'autre part les symboles R^3 , R^4 , R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) et R^6 sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3.3) concernant la formule (I),

(on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymère POS/2 de type ester),

• les symboles R^2 et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1) et (2) concernant la formule (I) ;

(4''') les symboles R^{11} sont choisis parmi les radicaux R^2 , les fonctions X conformes au point (3''') et les fonctions Y ;

(5''') les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :

▪ $m + t = 2 + s$,

▪ n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,

▪ p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,

▪ quand $n = 0$, p est au moins égale à 1 et quand $p = 0$, n est au moins égal à 1,

▪ q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,

▪ r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,

▪ s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,

▪ la somme $n + p + q + r + s$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de plus de 2 à 50,

▪ le rapport $100 s / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 10,

- le rapport $100 (m + p + r + s [\text{quand } R^{11} = Y] + t) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions Y va de 4 à 100,
- le rapport $100 (n + p + s [\text{quand } R^{11} = X]) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100.

5

15. Compositions d'élastomère(s) caractérisées en ce qu'elles comprennent :

(B) au moins un élastomère isoprénique,

(C) une charge blanche renforçante, et

- 10 (A) une quantité adéquate d'agent de couplage consistant dans le composé A comprenant le POS multifonctionnel qui a été défini ci-avant dans l'une quelconque des revendications 1 à 14, porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical hydrolysable et d'autre part d'au moins une double liaison éthylénique activée (ou composé A_{POS}), ladite quantité adéquate étant déterminée de manière à apporter dans la composition de caoutchouc isoprénique au moins 0,5 pce
- 15 de composé A_{POS} .

16. Compositions selon la revendication 15, caractérisées en ce qu'elles comprennent (les parties sont données en poids) :

- 20
- pour 100 parties d'élastomère(s) isoprénique(s) ou composé B,
 - de 10 à 150 parties de charge blanche ou composé C,
 - une quantité d'agent de couplage ou composé A qui apporte dans la composition de 0,5 à 15 parties de composé A_{POS} .

25 17. Compositions selon la revendication 16, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- 30
- pour 100 parties d'élastomère(s) isoprénique(s) ou composé B,
 - de 30 à 100 parties de charge blanche ou composé C,
 - une quantité d'agent de couplage ou composé A qui apporte dans la composition de 0,8 à 10 parties de composé A_{POS} .

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisées en ce que le (ou les) élastomère(s) isoprénique(s) ou composé B est (sont) choisi(s) parmi :

- 35
- (1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;
 - (2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

- (2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone ;
- (2.2) les monomères vinyles aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
- (2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone ;
- 5 - (2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;
- (2.5) un mélange de plusieurs des monomères précités (2.1) à (2.4) entre eux ;
les polyisoprènes copolymères contenant entre 99 % et 20 % en poids d'unités isopréniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités diéniques, vinyles aromatiques,
10 nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;
- (3) le caoutchouc naturel ;
- (4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées de ces copolymères ;
- (5) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (4) entre eux ;
- 15 (6) un mélange contenant une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

19. Compositions selon la revendication 18, caractérisées en ce que l'on fait appel à un ou plusieurs élastomère(s) isopréniques choisis parmi : (1) les polyisoprènes de
20 synthèse homopolymères ; (2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ; (3) le caoutchouc naturel ; (4) le caoutchouc butyle ; (5) un mélange des élastomères précités (1) à (4) entre eux ; (6) un mélange contenant une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'élastomère
25 diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile).

20. Compositions selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisées en ce que la charge blanche renforçante ou composé C consiste dans la silice, l'alumine
30 ou un mélange de ces deux espèces.

21. Compositions selon la revendication 20, caractérisées en ce que :

- la silice est une silice de combustion, classique ou hautement dispersible, présentant notamment une surface spécifique BET $\leq$ à 450 m²/g ,

- l'alumine est une alumine hautement dispersible, présentant notamment une surface spécifique BET allant de 30 à 400 m²/g et un taux élevé de fonction réactive de surface Al-OH.

5 22. Compositions selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisées en ce que, lorsqu'elles renferment comme agent de couplage un composé A comprenant un POS multifonctionnel porteur de fonction(s) X choisies parmi les radicaux de formules (II/2), (II/3), (II/4) et/ou (II/5), elles contiennent alors, en outre, au moins un activateur de couplage.

10

23. Compositions selon la revendication 22, caractérisées en ce que l'activateur de couplage est un initiateur radicalaire du type à amorçage thermique, utilisé en faible proportion au plus égale à 1 partie en poids pour 100 parties en poids d'élastomère(s).

15 24. Compositions selon la revendication 22 ou 23, caractérisées en ce que le (ou les) activateur(s) de couplage est (sont) choisi(s) dans le groupe constitué par les peroxydes, les hydroperoxydes, les composés azido, les composés bis(azo), les peracides, les peresters et un mélange de deux ou de plus de deux de ces composés.

20 25. Compositions selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisées en ce qu'elle contiennent en outre tout ou partie des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement utilisés dans le domaine des compositions d'élastomère(s) caoutchoucs, lesdits autres constituants et additifs comprenant :

- s'agissant du système de vulcanisation :

25 - des agents de vulcanisation choisis parmi le soufre ou des composés donneurs de soufre ;
- des accélérateurs de vulcanisation ;
- des activateurs de vulcanisation ;

- s'agissant d'autre(s) additif(s) :

30 - une charge renforçante conventionnelle comme le noir de carbone (dans ce cas, la charge blanche renforçante mise en œuvre constitue plus de 50 % du poids de l'ensemble charge blanche renforçante + noir de carbone) ;
- une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante ;
- des agents antioxydants ;
35 - des agents antiozonants ;
- des agents de plastification et des agents d'aide à la mise en œuvre.

26. Procédé de préparation des compositions d'élastomère(s) isoprénique(s) selon l'une quelconque des revendications 15 à 25, caractérisé en ce que :

- on introduit et malaxe dans un mélangeur interne usuel, en une ou deux étapes, tous les constituants nécessaires à l'exception généralement du (ou des) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : du (ou des) accélérateurs de vulcanisation et/ou du (ou des) activateur(s) de vulcanisation, en opérant à une température allant de 80°C à 200°C ;
- puis le mélange ainsi obtenu est repris ensuite sur un mélangeur externe et on y ajoute alors le (ou les) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : le (ou les) accélérateur(s) de vulcanisation et/ou le (ou les) activateur(s) de vulcanisation, en opérant à une température plus basse, inférieure à 120°C.

27. Articles en élastomère(s), caractérisés en ce qu'ils possèdent un corps comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 25.

28. Articles selon la revendication 27, caractérisés en ce qu'ils consistent dans des supports de moteurs, des semelles de chaussures, des galets de téléphérique, des joints d'appareillages électroménagers et des gaines de câbles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: il Application No

PCT/FR 01/01856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/26 C08G77/388 C08K5/5425 C08K5/544 C08L21/00

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)

IPC 7 C08G C08K C08L B60C C09J

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 54386 A (PETTY HERBERT E ;PICKWELL ROBERT (US); WITCO CORP (US); OSTERHOLTZ) 28 October 1999 (1999-10-28)	1-8, 11, 12, 15-20, 22-28
Y	abstract page 3, line 10 -page 4, line 13 page 12, line 6 -page 13, line 9 page 17, line 1 - line 8 page 20 page 24, line 27 - line 29 page 25, line 4 - line 6 page 25, line 19 -page 27, line 30 claims 1-19 --- -/--	1-28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

10 October 2001

Date of mailing of the international search report

22/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/FR 01/01856

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 856 545 A (OKAWA TADASHI) 5 January 1999 (1999-01-05) abstract column 2, line 44 - line 67 column 6, line 38 - line 48 example 1 claims 1-30 -----	1-28
Y	US 4 565 873 A (LOHMANN DIETER ET AL) 21 January 1986 (1986-01-21) column 4, line 11 - line 37 column 8, line 19 - line 27 column 12, line 36 - line 62 examples 20,24,34,35 claims 1,2 -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

..... mation on patent family members

Internat Application No

PCT/FR 01/01856

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9954386	A	28-10-1999	US 6140445 A	31-10-2000
			CN 1272858 T	08-11-2000
			EP 0991698 A1	12-04-2000
			WO 9954386 A1	28-10-1999
			US 6258914 B1	10-07-2001
			US 6207783 B1	27-03-2001
			US 2001021761 A1	13-09-2001
US 5856545	A	05-01-1999	JP 10168088 A	23-06-1998
US 4565873	A	21-01-1986	CH 641470 A5	29-02-1984
			CA 1140134 A1	25-01-1983
			CA 1146560 A2	17-05-1983
			DE 2934550 A1	06-03-1980
			FR 2437412 A1	25-04-1980
			FR 2438661 A1	09-05-1980
			GB 2031922 A , B	30-04-1980
			JP 55035076 A	11-03-1980
			JP 63146891 A	18-06-1988
			US 4271074 A	02-06-1981
			US 4364808 A	21-12-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/01856

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08G77/26 C08G77/388 C08K5/5425 C08K5/544 C08L21/00		
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) CIB 7 C08G C08K C08L B60C C09J		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 54386 A (PETTY HERBERT E ;PICKWELL ROBERT (US); WITCO CORP (US); OSTERHOLTZ) 28 octobre 1999 (1999-10-28)	1-8, 11, 12, 15-20, 22-28
Y	abrégé page 3, ligne 10 -page 4, ligne 13 page 12, ligne 6 -page 13, ligne 9 page 17, ligne 1 - ligne 8 page 20 page 24, ligne 27 - ligne 29 page 25, ligne 4 - ligne 6 page 25, ligne 19 -page 27, ligne 30 revendications 1-19 ----- -/--	1-28
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 10 octobre 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/10/2001
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Denis, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman
ternationale No
PCT/FR 01/01856

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 856 545 A (OKAWA TADASHI) 5 janvier 1999 (1999-01-05) abrégé colonne 2, ligne 44 - ligne 67 colonne 6, ligne 38 - ligne 48 exemple 1 revendications 1-30 ---	1-28
Y	US 4 565 873 A (LOHMANN DIETER ET AL) 21 janvier 1986 (1986-01-21) colonne 4, ligne 11 - ligne 37 colonne 8, ligne 19 - ligne 27 colonne 12, ligne 36 - ligne 62 exemples 20,24,34,35 revendications 1,2 -----	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 01/01856

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9954386	A	28-10-1999	US 6140445 A	31-10-2000
			CN 1272858 T	08-11-2000
			EP 0991698 A1	12-04-2000
			WO 9954386 A1	28-10-1999
			US 6258914 B1	10-07-2001
			US 6207783 B1	27-03-2001
			US 2001021761 A1	13-09-2001
US 5856545	A	05-01-1999	JP 10168088 A	23-06-1998
US 4565873	A	21-01-1986	CH 641470 A5	29-02-1984
			CA 1140134 A1	25-01-1983
			CA 1146560 A2	17-05-1983
			DE 2934550 A1	06-03-1980
			FR 2437412 A1	25-04-1980
			FR 2438661 A1	09-05-1980
			GB 2031922 A ,B	30-04-1980
			JP 55035076 A	11-03-1980
			JP 63146891 A	18-06-1988
			US 4271074 A	02-06-1981
			US 4364808 A	21-12-1982