

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 02.07.15.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.01.17 Bulletin 17/01.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN — FR et MICHELIN
RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme
— CH.

72 Inventeur(s) : DIRE CHARLOTTE et VAULTIER
FLORENT.

73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN, MICHELIN RECHERCHE
ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

74 Mandataire(s) : CASALONGA & ASSOCIES.

54 ELASTOMERE DIENIQUE MODIFIE A IP REDUIT ET COMPOSITION DE CAOUTCHOUC LE CONTENANT.

57 L'invention concerne un élastomère diénique modifié
comprenant:

a) au moins 70% en poids, par rapport au poids total de
l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique li-
néaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de
chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiel-
lement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxy-
silane étant porteur d'une fonction amine primaire,
secondaire ou tertiaire, le groupe alcoxysilane étant relié à
l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de sili-
cium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé présentant un
indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur
ou égal à 1,6,

b) plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au
poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élasto-
mère diénique étoilé et présentant un indice de polymolécu-
larité avant étoilage inférieur ou égal à 1,6,

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



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

5

L'invention se rapporte à un élastomère diénique modifié comprenant au moins 70% en poids d'un élastomère diénique linéaire spécifique majoritairement fonctionnalisé en extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et au plus 30% en poids d'un élastomère diénique étoilé spécifique, la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 30 à 80.

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

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

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

s'agisse du noir de carbone ou d'une autre charge inorganique renforçante.

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

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

Il a également été proposé de combiner la fonctionnalisation par des fonctions alcoxysilanes à la fonctionnalisation par d'autres fonctions, notamment des fonctions amine. Ainsi, le brevet EP 20 0 992 537 décrit une composition de caoutchouc qui comprend un élastomère étendu fonctionnalisé en bout de chaîne par une fonction alcoxysilane et portant à l'autre extrémité ou le long de sa chaîne une ou plusieurs fonctions amine. Par ailleurs, il a également été proposé 25 d'améliorer les propriétés des compositions de caoutchouc en utilisant des élastomères fonctionnalisés en bout de chaîne par des fonctions alcoxysilanes portant un groupement amine, que ce soit en mélange noir, silice ou hybride. On peut citer, par exemple, la demande de brevet US 2005/0203251 qui décrit une composition de caoutchouc renforcée par de la silice contenant un élastomère fonctionnalisé en 30 bout de chaîne par un alcoxysilane portant un groupement amine. Néanmoins, il s'avère que les compositions contenant des élastomères ainsi fonctionnalisés, qu'il s'agisse de mélanges noir, silice ou hybride, ne présentent pas toujours une mise en œuvre acceptable et

une hystérèse satisfaisante pour une utilisation en bande de roulement pour pneumatique.

5 Il est une préoccupation constante des concepteurs de matériaux destinés à la fabrication de pneumatiques d'améliorer les compromis de propriétés mécaniques et dynamiques des compositions de caoutchouc en vue d'améliorer les performances du pneumatique les contenant, sans pour autant pénaliser les étapes de sa fabrication ou les propriétés de l'élastomère. Ainsi, par exemple, l'amélioration du compromis de propriétés ne doit pas de faire au détriment du fluage de 10 l'élastomère qui entraîne des inconvénients importants lors du transport et du stockage des caoutchoucs.

Il a été proposé par le passé d'ajouter des élastomères couplés ou étoilés à l'aide d'agents de couplage ou d'étoilage supplémentaires à l'étain ou au silicium pour limiter le fluage. Ainsi, par exemple, la 15 demande de brevet WO 2009/077837 décrit des élastomères fonctionnalisés à chaque extrémité de chaîne associés à des élastomères étoilés, particulièrement par du silicium. Toutefois, les associations illustrées conduisent à une composition de caoutchouc renforcée dont le compromis mise en œuvre / hystérèse n'est pas 20 satisfaisant pour une application en pneumatique. Les Demanderesses ont par ailleurs décrit dans la demande de brevet WO 2011/042507 un élastomère diénique fonctionnalisé composé d'un élastomère diénique fonctionnalisé en une extrémité de chaîne par une fonction silanol et, dans une certaine proportion, d'un élastomère diénique couplé ou 25 étoilé à base d'étain. Cet élastomère confère à une composition de caoutchouc le contenant des propriétés hystérétiques et de mise en œuvre satisfaisantes et acceptables pour une utilisation en pneumatique, tout en présentant une résistance au fluage significativement améliorée.

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

l'élastomère contenu dans cette composition, notamment sa résistance au fluage.

5 Ce but est atteint en ce que les inventeurs viennent de découvrir de manière surprenante au cours de leurs recherches qu'un élastomère diénique modifié comprenant au moins 70% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement
10 partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, le groupe alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé présentant un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6, et plus de 0 et jusqu'à 30%
15 en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé et présentant un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6, la viscosité Mooney dudit élastomère diénique modifié variant de 30 à 80, confère aux compositions de caoutchouc le contenant une
20 amélioration du compromis mise en œuvre à cru / hystérèse tout en conservant intacte la résistance au fluage de l'élastomère.

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

a) au moins 70% en poids, par rapport au poids total de
25 l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, le groupe
30 alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé présentant un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6,

b) plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé et présentant un indice de polymolécularité avant étoilage inférieur ou égal à 1,6,

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

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

10 Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de
15 valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

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

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

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

5 Ce groupement peut se situer en bout de chaîne élastomère principale linéaire. On dira alors que l'élastomère diénique est fonctionnalisé en bout ou en extrémité de chaîne. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction d'un élastomère vivant sur un agent de fonctionnalisation, c'est à dire toute molécule au moins monofonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique
10 connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

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

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

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

principalement le rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation aux chaînes vivantes, certaines espèces sont majoritaires dans le mélange.

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

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

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

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

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

5 L'élastomère diénique peut avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées. L'élastomère peut être à blocs, statistique, séquencé, microséquencé, etc ... et être préparé en dispersion ou en solution. Lorsqu'il s'agit d'une polymérisation anionique, la microstructure de ces élastomères peut être déterminée par la présence ou non d'un agent polaire et les quantités d'agent polaire employées.

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

15 Par élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne, soit l'élastomère a), on entend selon l'invention le mélange des espèces linéaires de l'élastomère fonctionnalisé, à savoir les chaînes linéaires fonctionnalisées en une extrémité de chaîne et les chaînes linéaires fonctionnalisées en milieu de chaîne, les premières étant majoritaires en poids dans ce mélange et
20 représente de préférence au moins 50%, voire 70% en poids de ce mélange.

Selon un mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au moins 80% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a).
25

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au plus 20% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).
30

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'élastomère diénique modifié selon l'invention comprend au moins 80% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique

modifié, de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a) et au plus 20% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).

5 Selon l'invention, outre la fonction comprenant l'atome de silicium directement lié à la chaîne élastomère (c'est-à-dire le groupe alcoxysilane), l'élastomère diénique a) comporte également une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante, cette fonction étant
10 avantageusement portée par le silicium du groupe alcoxysilane, directement ou par l'intermédiaire d'un groupe espaceur. Ceci s'entend comme n'excluant pas le fait que le groupe alcoxysilane comprenant l'atome de silicium directement lié à la chaîne élastomérique interagit de manière privilégiée avec la charge renforçante.

15 On entend par "groupe alcoxysilane interagissant de manière privilégiée avec la charge renforçante" ou "fonction amine susceptible d'interagir avec une charge renforçante", tout groupe alcoxysilane ou fonction amine capable de former, au sein d'une composition de caoutchouc renforcée au moyen d'une charge, une liaison physique ou
20 chimique avec ladite charge. Cette interaction peut s'établir par exemple par le biais de liaisons covalentes, hydrogène, ioniques et/ou électrostatiques entre ladite fonction et des fonctions présentes sur des charges.

 Le radical alcoxy du groupe alcoxysilane peut être de formule
25 R'O-, où R' représente un groupe alkyle, substitué ou non substitué, en C1-C10, voire en C1-C8, de préférence un groupe alkyle en C1-C4, plus préférentiellement méthyle et éthyle.

 Selon des variantes de l'invention, le groupe alcoxysilane peut comporter deux radicaux alcoxy. Selon d'autres variantes, le groupe
30 alcoxysilane peut comporter un seul radical alcoxy et un radical alkyle.

 Selon ces dernières variantes, le radical alkyle du groupe alcoxysilane est de préférence un radical linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₄, de préférence encore un radical méthyle.

A titre de fonction amine secondaire ou tertiaire, on peut citer les amines substituées par des radicaux alkyle en C1-C10, de préférence alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les amines cycliques formant un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Par exemple, conviennent les groupements méthylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-, dihexylamino-, hexaméthylèneamino-, de préférence les groupements diéthylamino- et diméthylamino-.

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

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

Selon une autre variante de l'invention, la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et l'atome de silicium lié à l'élastomère diénique sont reliés entre eux par un groupement espaceur qui peut être un atome ou un groupe d'atomes. Le groupement espaceur peut être un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C₁-C₁₈, saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C₆-C₁₈ et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Le radical hydrocarboné peut éventuellement être substitué.

Selon une variante préférée de l'invention, le groupement espaceur est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C₁-C₁₀, plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique en C₁-C₅, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné divalent linéaire en C₃.

Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent notamment la nature de la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, la nature du groupement espaceur, la nature du

groupe alcoxysilane et la nature de l'élastomère diénique sont combinables entre eux.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) présente un indice de polymolécularité avant étoilage variant de 1,2 à 1,6.

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

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

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

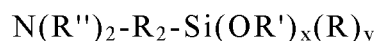
15 Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une liaison carbone-lithium. De préférence, on utilisera un initiateur organolithien hydrocarboné ne comportant pas d'hétéroatome. Des composés représentatifs sont les organolithiens aliphatiques tels que l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc ...

20 La polymérisation est de préférence effectuée en présence d'un solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isooctane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène.

25 La polymérisation peut être effectuée de manière connue en soi et notamment en continu. La polymérisation en continu peut être effectuée de manière connue dans un ou plusieurs réacteurs supposés parfaitement agités par l'homme de l'art. La polymérisation en continu dans n réacteurs en série, n variant de 2 à 15, de préférence de 2 à 9, peut être avantageusement effectuée avec des réinjections
30 complémentaires de solvants et/ou de monomères épurés dans au moins un des réacteurs r_2 à r_n , de sorte que la proportion du nombre de chaînes mortes dans le flux en sortie du réacteur r_n est inférieure à 30%, de préférence inférieure à 10%, du nombre de chaînes vivantes initiées dans le réacteur r_1 . On entend par chaînes mortes, les chaînes

- de polymères dont la propagation a été stoppée par réaction avec des impuretés et qui ne sont plus réactives en sortie de polymérisation. On effectue généralement la polymérisation à une température comprise entre 20 °C et 150 °C et de préférence voisine de 30 °C à 120 °C.
- 5 Lorsque la polymérisation en continu est effectuée dans n réacteurs en série, la température de chaque réacteur varie de 20 à 150°C et est supérieure ou égale à la température du réacteur qui le précède immédiatement, la température du réacteur r_n étant strictement supérieure à la température du réacteur r_1 . On peut bien entendu
- 10 également ajouter en fin de polymérisation un agent de transmétallation pour modifier la réactivité de l'extrémité de chaîne vivante. L'élastomère diénique vivant issu de la polymérisation est ensuite fonctionnalisé pour préparer l'élastomère diénique modifié selon l'invention.
- 15 Selon une première variante de préparation de l'élastomère diénique modifié selon l'invention, on mélange l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a) et l'élastomère diénique étoilé b), dans les proportions appropriées.
- 20 L'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a) peut être obtenu par réaction de l'élastomère diénique vivant avec un agent de fonctionnalisation susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique un groupe alcoxysilane, hydrolysable ou non, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, le groupe alcoxysilane étant relié à
- 25 l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium.
- L'agent de fonctionnalisation utilisable selon l'invention peut être porteur d'une fonction alcoxysilane hydrolysable en fonction silanol ou d'une fonction alcoxysilane non hydrolysable, et d'une fonction amine primaire, protégée ou non, secondaire, protégée ou non, ou
- 30 tertiaire, les deux fonctions étant directement liées entre elles ou par l'intermédiaire d'un groupement espaceur.
- Le rapport molaire entre l'agent de fonctionnalisation et l'initiateur des chaînes polymères vivantes est supérieur ou égal à 0,75, préférentiellement supérieur à 1.

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



5

dans laquelle

- R désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₄, de préférence encore un radical méthyle,
- 10 - les radicaux R', identiques ou différents entre eux, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₄, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle,
- R₂ est un groupement hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C₁-C₁₈, ou aromatique en C₆-C₁₈, de préférence aliphatique linéaire en C₁-C₆, de préférence encore le radical hydrocarboné divalent aliphatique linéaire saturé en C₃,
- 15 - R'', identiques ou différents, représentent un radical trialkyle silyl, les groupements alkyle, identiques ou différents, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₈, de préférence en C₁-C₄, de préférence encore un radical méthyle ou éthyle, ou alors les R'' forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone,
- 20 - x est un nombre entier égal à 2 ou 3 et y est un nombre entier égal à 0 ou 1, tels que x + y = 3.

25 Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent notamment la nature de la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, la nature du groupement espaceur R₂ et la nature du groupe alcoxysilane sont combinables entre eux.

30 On peut citer à titre d'agent de fonctionnalisation les (N,N-dialkylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes, les (N,N-

dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes, les (N-alkylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes et les (N-alkylaminopropyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine secondaire est protégée par un groupement trialkyle silyl et les
 5 (aminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes et les (aminopropyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyle silyl. Les substituants alkyle présents sur l'atome d'azote sont linéaires ou ramifiés et possèdent
 10 avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4, plus préférentiellement 1 ou 2. Par exemple, conviennent à titre de substituants alkyles les groupements méthylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-, dihexylamino-, hexaméthylèneamino, de préférence les
 15 groupements diéthylamino- et diméthylamino-. Les substituants alcoxy sont linéaires ou ramifiés et possèdent généralement de 1 à 10 atomes de carbone, voire 1 à 8, de préférence 1 à 4, plus préférentiellement 1 ou 2.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être
 20 choisi parmi les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes et les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est un composé du
 25 type 3-(N,N-dialkylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilane.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être
 choisi parmi les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes et les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilanes, le groupement alkyl
 30 sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est un composé du type 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilane.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilanes et les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est un composé du type 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)(alkyl)dialcoxysilane.

L'élastomère diénique étoilé b) peut être obtenu de manière connue en soi par réaction du bout de chaîne vivant avec un agent d'étoilage, c'est à dire toute molécule multifonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant. Le rapport molaire entre l'agent d'étoilage et l'initiateur des chaînes polymères vivantes est inférieur ou égal à 0,4, de préférence varie de 0,15 à 0,4.

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

Selon d'autres variantes de l'invention, l'agent d'étoilage peut être un trialcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire protégée, secondaire protégée ou tertiaire, présentant de préférence la formule (I) décrite plus haut dans laquelle x vaut 3 et y vaut 0. Ainsi, l'agent d'étoilage peut être choisi parmi les composés de type trialcoxysilanes décrits plus haut dans le cadre de l'agent de fonctionnalisation de formule (I), notamment les (N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes, les (N-alkylaminopropyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine

secondaire est protégée par un groupement trialkyle silyl et les aminopropyltrialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyle silyl.

5 Plus préférentiellement alors, l'agent d'étoilage peut être choisi parmi le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane et le 3-(N,N-bis(triméthylsilyl)aminopropyl)triméthoxysilane.

10 Le mélangeage des deux élastomères peut s'effectuer dans un solvant inerte par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène, qui peut être le même que le solvant de polymérisation. On effectuera alors le mélangeage à une température comprise entre 20°C et 120°C et de préférence voisine de 30°C à 110°C.

15 Selon une deuxième variante de préparation de l'élastomère diénique modifié selon l'invention, l'élastomère diénique vivant issu de l'étape de polymérisation est soumis à la réaction d'un agent d'étoilage et à celle d'un agent de fonctionnalisation susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique un groupe
20 alcoxysilane, hydrolysable ou non, porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium.

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

Selon une troisième variante de préparation de l'élastomère diénique modifié selon l'invention, l'élastomère diénique vivant issu

de l'étape de polymérisation est soumis à la réaction d'un agent de fonctionnalisation de type trialkoxysilane tel que décrit plus haut, susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique un groupe alcoxysilane, hydrolysable, porteur d'une fonction amine primaire, 5 secondaire ou tertiaire, le groupe alcoxysilane étant lié à l'extrémité de l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium. A l'issue de la fonctionnalisation, l'élastomère est soumis à des conditions opératoires contrôlées permettant l'hydrolyse et la condensation des extrémités de chaînes de manière à créer des 10 élastomères étoilés dans les proportions souhaitées. De tels procédés sont décrits dans la littérature; on peut notamment se référer au document EP 2075278 A1.

La fonctionnalisation de l'élastomère diénique vivant issu de l'étape de polymérisation peut s'effectuer à une température variant de 15 20 à 120°C, en présence dans un premier temps d'une quantité appropriée d'un agent d'étoilage pour étoiler au plus 30% en poids de l'élastomère diénique vivant. Puis, dans un deuxième temps, on fonctionnalise les chaînes vivantes restantes de l'élastomère diénique obtenu après la première étape par adjonction d'un agent de 20 fonctionnalisation susceptible d'introduire en extrémité de chaîne polymérique le groupe alcoxysilane porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire et réaction avec cet agent.

Selon les variantes de l'invention selon lesquelles l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction amine primaire ou 25 secondaire protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection de l'amine primaire ou secondaire. Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement amine protégé avec un acide, une base, un dérivé fluoré tel le fluorure de tétrabutylammonium, un sel d'argent tel que le nitrate d'argent, 30 etc...pour déprotéger cette fonction amine. Ces différentes méthodes sont décrites dans l'ouvrage « Protective Groups in Organic Synthesis, T. W. Green, P. G. M. Wuts, Third Edition, 1999 ». Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des

fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

5 Selon des variantes de l'invention, le procédé de synthèse peut comprendre une étape d'hydrolyse des fonctions alcoxysilanes hydrolysables, par adjonction d'un composé acide, basique ou neutre tel que décrit dans le document EP 2 266 819 A1. Les fonctions hydrolysables sont alors transformées en totalité ou en partie en fonction silanol.

10 Selon des variantes de l'invention, le procédé peut comprendre une étape de stoppage classique au moyen par exemple de méthanol ou d'eau. Le procédé de synthèse de l'élastomère diénique modifié selon l'invention peut se poursuivre de manière connue en soi par les étapes de récupération de l'élastomère modifié.

15 Selon des variantes de ce procédé, ces étapes comprennent une étape de stripping en vue de récupérer l'élastomère issu des étapes antérieures sous forme sèche. Cette étape de stripping peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol. Avantageusement, au moins 50 à 70% molaire des
20 fonctions peuvent ainsi être hydrolysées.

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

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

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

un ou plusieurs de ces élastomères diéniques modifiés selon l'invention.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de

l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. On citera également les charges minérales du type alumineux, en particulier de l'alumine (Al₂O₃) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6 610 261 et US 6 747 087. Comme charges renforçantes conviennent également des charges renforçantes d'une autre nature, notamment du noir de carbone, dès lors que ces charges renforçantes seraient recouvertes d'une couche siliceuse, ou bien comporteraient à leur surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La composition est fabriquée dans des mélangeurs appropriés,
30 en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail

mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Exemples

10

Mesures et tests utilisés

Chromatographie d'exclusion stérique

15

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

20

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

25

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

30

L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est soit le tétrahydrofurane, soit le tétrahydrofurane + 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine, le débit de 1 mL.min^{-1} , la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min. Un jeu de deux colonnes

WATERS de dénomination commerciale "STYRAGEL HT6E" est utilisé. Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 μ L. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER".

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

Viscosité Mooney

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

Un consistomètre oscillant est utilisé tel que décrit dans la norme ASTM D-1646. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : l'élastomère ou la composition à l'état cru (i.e. avant cuisson) est moulé(e) dans une enceinte cylindrique chauffée à 100 $^{\circ}\text{C}$. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation est mesuré. La plasticité Mooney $ML_{(1+4)}$ est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 N.m).

La différence entre la viscosité Mooney de la composition et la viscosité Mooney de l'élastomère permet de mesurer la processabilité ou mise en œuvre à cru. Plus cette différence est faible, meilleure est la mise en œuvre à cru.

Calorimétrie différentielle

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

Spectroscopie proche infrarouge (NIR)

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

La spectroscopie proche infrarouge (NIR) est utilisée pour déterminer quantitativement le taux massique de styrène dans l'élastomère ainsi que sa microstructure (répartition relative des unités butadiène 1,2, 1,4-trans et 1,4 cis). Le principe de la méthode repose sur la loi de Beer-Lambert généralisée à un système multicomposants. La méthode étant indirecte, elle fait appel à un étalonnage multivarié [Vilmin, F.; Dussap, C.; Coste, N. Applied Spectroscopy 2006, 60, 619-29] réalisé à l'aide d'élastomères étalons de composition déterminée par RMN ^{13}C . Le taux de styrène et la microstructure sont alors calculés à partir du spectre NIR d'un film d'élastomère d'environ 730 μm d'épaisseur. L'acquisition du spectre est réalisée en mode transmission entre 4000 et 6200 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre proche infrarouge à transformée de Fourier Bruker Tensor 37 équipé d'un détecteur InGaAs refroidi par effet Peltier.

Viscosité inhérente

La viscosité inhérente des élastomères à 25 °C est déterminée à partir d'une solution d'élastomère à 0,1 g.dL^{-1} dans le toluène, selon le principe suivant :

La viscosité inhérente est déterminée par la mesure du temps d'écoulement t de la solution de polymère et du temps d'écoulement t_0 du toluène, dans un tube capillaire.

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

5 La viscosité inhérente est obtenue par la relation suivante :

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t_o)} \right]$$

avec :

C : concentration de la solution de polymère dans le toluène en g.dL^{-1} ,

10 t : temps d'écoulement de la solution de polymère dans le toluène en seconde,

t_o : temps d'écoulement du toluène en seconde,

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

15 Cold-Flow ($\text{CF}_{(1+6)} 100^\circ\text{C}$)

Il s'agit de mesurer la masse d'élastomère extrudée à travers une filière calibrée pendant un temps donné (6 heures) et dans des conditions fixées ($T = 100$ °C). La filière a un diamètre de 6,35 mm, une épaisseur de 0,5 mm et est située au fond et au centre d'une coupe cylindrique évidée de 52 mm de diamètre.

20 Dans ce dispositif sont placés 40 ± 4 g d'élastomère préalablement mis sous forme de pastille (2 cm d'épaisseur et 52 mm de diamètre). Sur la pastille d'élastomère est positionné un piston calibré de 1 kg (± 5 g). L'ensemble est ensuite placé dans une étuve à $100 \pm 0,5$ °C.

25 Les conditions n'étant pas stabilisées lors de la première heure dans l'étuve, le produit extrudé à $t = 1$ heure est découpé puis jeté.

30 La mesure est ensuite poursuivie pendant 6 heures ± 5 mn, durant lesquelles le produit est laissé dans l'étuve. A l'issue des 6 heures, l'échantillon de produit extrudé est découpé puis pesé. Le résultat de la mesure est la masse d'élastomère pesée. Plus ce résultat est faible, plus l'élastomère résiste au fluage à froid.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN ^1H permet de quantifier les groupements méthyl portés par le silicium (SiCH_3) par intégration du signal correspondant, situé autour de $\delta = 0$ ppm. Les échantillons sont solubilisés dans le sulfure de carbone (CS_2). 100 μL de cyclohexane deutéré (C_6D_{12}) sont ajoutés pour le signal de lock. Les analyses RMN sont réalisées sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde "large bande" BBIZ 5 mm. Pour l'expérience RMN ^1H quantitative, la séquence utilise une impulsion 30° et un délai de répétition de 2 secondes.

Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques, et en particulier $\tan \delta$ max, sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (40°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% crête-crête (cycle aller), puis de 50% à 0,1% crête-crête (cycle retour). Le résultat plus particulièrement exploité est le facteur de perte $\tan \delta$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan \delta$ observée, noté $\tan \delta$ max. Cette valeur est représentative de l'hystérèse du matériau et dans le cas présent de la résistance au roulement : plus la valeur de $\tan \delta$ max est faible, plus la résistance au roulement est basse. Dans les exemples, les résultats des propriétés dynamiques sont donnés en base 100. Plus ce nombre exprimé en base 100 est élevé, plus l'hystérèse est faible.

Préparation des polymères

5 **Préparation du polymère A:** SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en extrémité de chaîne selon l'invention

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

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

25 Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour
moyen dans chaque réacteur soit de 30 min. Les 3 réacteurs en série
sont respectivement maintenus aux températures suivantes : 50°C,
60,8°C et 85°C.

30 A la sortie du réacteur de polymérisation, un prélèvement de
solution de polymère est effectué. Le polymère est ensuite soumis à un
traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-
(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-
phényl-p-phénylènediamine. Le polymère ainsi traité est séparé de sa
solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché
sur un outil à cylindres à 100 °C. La viscosité inhérente "initiale"
mesurée est de 1,76 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre,

Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 133 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,39.

5 En sortie du troisième réacteur de polymérisation, 28 µmol pour 100 g de monomère de tétrachlorure d'étain en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (SnCl₄/Li = 0,06 soit 24% d'étoile) puis 800 µmol pour 100 g de monomère 3-(N,N-diméthylaminopropyl)diméthoxymethylsilane (1,7

10 éq. / Li) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés. Le polymère est ensuite soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

15 Le polymère ainsi traité est séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C.

La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 1,94 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,10.

La viscosité Mooney de ce polymère A est de 54.

20 La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 147 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,46.

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

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

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

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

Préparation du polymère B : SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en extrémité de chaîne - Contre-exemple 1

5 Dans un réacteur alimenté continu agité de 14 L, supposé
parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu
du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du
tétrahydrofurfuryl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit
massique butadiène = 1,379 kg.h⁻¹, débit massique styrène = 0,617
kg.h⁻¹, concentration massique en monomère = 12,5 wt.%, 60 ppm
10 tétrahydrofurfuryl éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est
introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés
protiques apportées par les différents constituants présents dans
l'entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, 645 µmol de n-BuLi pour 100
g de monomère sont introduits.

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

A la sortie du réacteur de polymérisation, un prélèvement de
solution de polymère est effectué. Le polymère est ensuite soumis à un
20 traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-
(4-méthyl-6-tertobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-
phényl-p-phénylènediamine. Le polymère ainsi traité est séparé de sa
solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché
sur un outil à cylindres à 100 °C. La viscosité inhérente "initiale"
25 mesurée est de 2,02 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre,
Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 160 600 g.mol⁻¹ et
l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90.

En sortie de réacteur de polymérisation, 39 µmol pour 100 g de
monomère de tétrachlorure d'étain en solution dans le
méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant
30 (SnCl₄/Li = 0,06 soit 24% d'étoile) puis 1070 µmol pour 100 g de
monomère 3-(N,N-diméthylaminopropyl)diméthoxymethylsilane (1,7
éq. / Li) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés.

Le polymère est ensuite soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

5 Le polymère ainsi traité est séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C.

La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,12 dL.g-1. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,05.

La viscosité Mooney de ce polymère B est de 75.

La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 175 000 g.mol-1 et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 2,05.

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

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

20 Le taux de fonction (CH3)Si déterminé par RMN 1H pour le polymère B est de 3,8 mmol.kg-1 soit 76% de chaînes fonctionnelles.

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

25 **Préparation du polymère C :** SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en extrémité de chaîne - Contre-exemple 2

30 Dans 3 réacteurs alimentés en continu de 14 L agités disposés en série, supposés parfaitement agités selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurfuryl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 1,854 kg.h-1 (dont 1,023 kg.h-1 sont injectés en entrée du premier réacteur 0,408 kg.h-1 sont injectés entre le premier et le deuxième réacteur après avoir été épuré sur colonnes

d'alumines et 0,423 kg.h⁻¹ sont injectés entre le deuxième et le troisième réacteur après avoir été épuré sur colonnes d'alumines), débit massique styrène = 0,916 kg.h⁻¹, concentration massique totale en monomère dans le deuxième réacteur = 12,5 wt.%, débit massique de tétrahydrofurfuryl éthyle éther = 108 g/h.

Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents en entrée du premier réacteur. A l'entrée du premier réacteur, 412 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le dernier réacteur soit de 30 min. Les 3 réacteurs en série sont respectivement maintenus aux températures suivantes : 50°C pour le premier et 60,8°C pour le second et 85°C pour le troisième.

A la sortie du troisième réacteur de polymérisation, un prélèvement de solution de polymère est effectué. Le polymère ainsi obtenu est ensuite soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Le polymère ainsi traité est ensuite séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C. La viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 2,07 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 171400 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,4.

En sortie de réacteur de polymérisation, 25 µmol pour 100 g de monomère de tétrachlorure d'étain en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (SnCl₄/Li = 0,06 soit 24% d'étoile) puis 700 µmol pour 100 g de monomère 3-(N,N-diméthylaminopropyl)diméthoxymethylsilane (1,7 éq. / Li) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés.

Le polymère est ensuite soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-

tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

5 Le polymère ainsi traité est séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C.

La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,40 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,16.

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

La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 188700 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,47.

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

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

Le taux de fonction (CH₃)Si déterminé par RMN 1H pour le polymère C est de 3,6 mmol.kg⁻¹ soit 76% de chaînes fonctionnelles.

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

Exemples comparatifs de compositions de caoutchouc

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

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

30

Tableau 1

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

(*) polybutadiène 1,4-cis obtenu par polymérisation
catalysée par le Néodyme ; Mooney élastomère = 44

(1) Silice "Zeosil 1165MP" de Rhodia.

- (2) Catenex® SBR de Shell.
- (3) Polylimonène.
- (4) “Si69” de Degussa.
- (5) N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine.
- (6) Anti-ozone de Repsol.
- (7) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulphenamide.

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

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

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

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

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

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

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

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

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées, soit sous forme de plaques (d'une épaisseur allant de 2 à 3 mm) ou fines feuilles de caoutchouc, pour la mesure de leurs propriétés physiques

ou mécaniques, soit sous la forme de profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier pour des bandes de roulement.

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

Tableau 2

10

Résultats caoutchouterie (Tan δ max 40°C, $ML_{(1+4)}$ 100°C composition, Cold-Flow) :

	Exemple 1	Contre-Exemple 1	Contre-Exemple 2
	A	B	C
$ML_{(1+4)}$ 100°C élastomère	54	75	83
Tan δ max 40°C	105	105	103
$ML_{(1+4)}$ 100°C composition	86	122	121
$ML_{(1+4)}$ 100°C composition - $ML_{(1+4)}$ 100°C élastomère	32	47	38
Cold-Flow (g/6h)	2,1	1,9	1,3

15

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

20

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

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

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

REVENDICATIONS

1. Elastomère diénique modifié comprenant :

5 a) au moins 70% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur d'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, le groupe alcoxysilane étant relié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, ledit élastomère diénique fonctionnalisé
10 présentant un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation inférieur ou égal à 1,6,

b) plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, d'un élastomère diénique étoilé et
15 présentant un indice de polymolécularité avant étoilage inférieur ou égal à 1,6,

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

2. Elastomère diénique modifié selon la revendication 1
20 caractérisé en ce que l'élastomère diénique linéaire a) fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, est porteur d'une fonction amine tertiaire, de préférence diéthylamine ou diméthylamine.

25 3. Elastomère diénique modifié selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire de l'élastomère diénique a) et l'atome de silicium lié à l'élastomère sont reliés entre eux par un groupement espaceur défini comme étant un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié,
30 aliphatique en C₁-C₁₈, saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C₆-C₁₈, ledit groupement espaceur contenant éventuellement un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.

4. Elastomère diénique modifié selon la revendication 3 caractérisé en ce que le groupement espaceur de l'élastomère diénique a) est un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique en C1-C5, préférentiellement le radical linéaire aliphatique en C3.
5. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce le groupe alcoxysilane est un groupe méthoxysilane ou éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol.
- 10 6. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 80% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique linéaire fonctionnalisé majoritairement en une extrémité de chaîne a).
- 15 7. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend au plus 20% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique modifié, de l'élastomère diénique étoilé b).
- 20 8. Elastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique étoilé est un élastomère étoilé à base d'étain ou de silicium.
- 25 9. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique étoilé b) est un élastomère diénique étoilé à trois ou quatre branches.
- 30 10. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène et d'un monomère vinyларomatique, de préférence un copolymère butadiène-styrène.
11. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les élastomères diéniques a) et b) ont avant fonctionnalisation et étoilage la même microstructure et la même macrostructure.

12. Elastomère diénique modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'élastomère diénique fonctionnalisé a) présente un indice de polymolécularité avant fonctionnalisation variant de 1,2 à 1,6 et l'élastomère diénique étoilé b) présente un indice de polymolécularité avant étoilage variant de 1,2 à 1,6.

13. Composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçante et d'une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère diénique modifié tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que la ou les charges renforçantes comprennent plus de 50% en poids, par rapport au poids total de la ou des charges renforçantes, de charge inorganique renforçante telle que la silice.

15. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 13 ou 14.

16. Article semi-fini selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit article est une bande de roulement.

20 17. Pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte un article semi-fini tel que défini dans la revendication 15 ou 16.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 814088
FR 1556252

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 3 014 872 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 juin 2015 (2015-06-19) * revendications 1,12 * * page 23, ligne 20 - page 24, ligne 21 * * page 3, lignes 18-23 * -----	1-17	C08C19/44 C08C19/25 C08L15/00 C08K3/36 B60C1/00
A	WO 2009/077837 A1 (PETROFLEX IND E COM S A [BR]; NICOLINI LUIZ FERNANDO [BR]; DE LIRA CLO) 25 juin 2009 (2009-06-25) * exemple 2 * * tableau 3 * -----	1-17	
A	US 7 807 747 B2 (OSHIMA MAYUMI [JP]) 5 octobre 2010 (2010-10-05) * revendications 1-5 * * exemples 1-2 * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B60C C08C C08L C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 avril 2016		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1556252 FA 814088**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-04-2016**

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

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

WO 2009077837	A1	25-06-2009	BR PI0705025 A2	11-08-2009
			WO 2009077837 A1	25-06-2009

US 7807747	B2	05-10-2010	CN 101328231 A	24-12-2008
			DE 102008029584 A1	22-01-2009
			JP 5233434 B2	10-07-2013
			JP 5682599 B2	11-03-2015
			JP 2009030027 A	12-02-2009
			JP 2012207234 A	25-10-2012
			TW 200914475 A	01-04-2009
			US 2008319151 A1	25-12-2008
