

**WO 2010/072761 A1**

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

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle**  
Bureau international



**(10) Numéro de publication internationale**

**WO 2010/072761 A1**

**(43) Date de la publication internationale**  
**1 juillet 2010 (01.07.2010)**

**PCT**

**(51) Classification internationale des brevets :**  
**C08C 19/44 (2006.01) C08F 36/04 (2006.01)**  
**C08F 12/04 (2006.01) C08F 4/48 (2006.01)**

**(21) Numéro de la demande internationale :**  
**PCT/EP2009/067747**

**(22) Date de dépôt international :**  
**22 décembre 2009 (22.12.2009)**

**(25) Langue de dépôt :** français

**(26) Langue de publication :** français

**(30) Données relatives à la priorité :**  
**0858988 23 décembre 2008 (23.12.2008) FR**

**(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :**  
**SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR]; 23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).**  
**MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).**

**(72) Inventeur; et**

**(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :**  
**MARECHAL, Jean-Marc [FR/FR]; 12, rue du Clora, F-63400 Chamalières (FR).**

**(74) Mandataire :** LE CAM, Véronique; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND - Cédex 9 (FR).

**(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

**(54) Title :** NOVEL INITIATION SYSTEM FOR THE ANIONIC POLYMERISATION OF CONJUGATED DIENES, AND METHOD FOR PREPARING DIENE ELASTOMERS

**(54) Titre :** NOUVEAU SYSTÈME D'AMORÇAGE POUR POLYMERISATION ANIONIQUE DE DIÈNES CONJUGUÉS, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ÉLASTOMÈRES DIÉNIQUES

**(57) Abstract :** The present invention relates to a novel initiation system for preparing a live diene elastomer functionalised at the chain end by an amino group by anionic polymerisation. The novel initiation system includes an organolithium reagent compound and a tin amide. The invention also relates to methods for preparing modified elastomers comprising an amino group at the chain end. Said modified elastomers are particularly useful in reinforced rubber compositions for tyres since they confer improved dynamic and mechanical properties on the vulcanised state.

**(57) Abrégé :** La présente invention est relative à un nouveau système d'amorçage pour la préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé en extrémité de chaîne par un groupe aminé par polymérisation anionique. Le nouveau système d'amorçage comprend un composé organolithien et un amidure d'étain. L'invention concerne également des procédés de préparation d'élastomères modifiés comportant en extrémité de chaîne un groupe aminé. Ces élastomères modifiés s'avèrent particulièrement intéressants en composition de caoutchouc renforcée pour pneumatique car ils confèrent des propriétés dynamiques et mécaniques améliorées à l'état vulcanisé.

**Nouveau système d'amorçage pour polymérisation anionique de diènes conjugués, procédé de préparation d'élastomères diéniques.**

La présente invention est relative à un nouveau système d'amorçage pour la préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé en extrémité de chaîne par un groupe amine par polymérisation anionique. L'invention concerne également des procédés de préparation d'élastomères modifiés comportant en extrémité de chaîne un groupe amine. Ces élastomères modifiés s'avèrent particulièrement intéressants en composition de caoutchouc renforcée pour pneumatiques car ils confèrent des propriétés dynamiques et mécaniques améliorées à l'état vulcanisé.

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 de bonnes propriétés mécaniques et 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 l'aptitude à la mise en œuvre des mélanges.

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 charge inorganique renforçante.

Les élastomères modifiés portant une fonction amine en extrémité de chaîne ont la particularité de conduire, grâce à l'interaction de la fonction amine avec la charge, à une réduction de l'hystérèse du mélange.

L'utilisation d'élastomères à fonction amine en extrémité de chaîne entraîne néanmoins une augmentation importante de la viscosité à cru en mélange ce qui conduit à une mise en œuvre altérée. Il s'avère que l'utilisation d'un élastomère modifié par une fonction amine en extrémité de chaîne et présentant une autre fonctionnalité, à savoir un couplage à l'étain conduit à un bon compromis de propriétés mécaniques et dynamiques.

La synthèse de ce type d'élastomère à double fonctionnalité requiert dans un premier temps la formation d'une chaîne polymère vivante possédant une fonction amine en extrémité de chaîne.

Cette fonction est généralement introduite par un amorçage réalisé à l'aide d'une espèce fonctionnelle aminée.

La synthèse d'élastomères initiée par des amorceurs aminés est décrite depuis de nombreuses années selon différents processus de synthèse.

5 L'initiation à l'aide de composés possédant une fonction amine-lithium appelés NLi ou N-Met (avec Met désignant un métal alcalin), non solubles dans un solvant aliphatique hydrocarboné, est décrite dans US 2,849,432, US 3,935,177, JP 59038209, EP 0 451 603. Les amorceurs décrits sont de type comprenant une dialkylamine  $R_1R_2N$  ou une cycloalkylamine  $R_3N$  ( $R_3$  ainsi que  $R_1$  R<sub>2</sub> groupe alkylène dont la chaîne principale contient un nombre d'atomes de carbone inférieur 10 ou égal à 6). Ils sont connus pour ne pas être solubles dans des solvants aliphatiques hydrocarbonés. L'espèce NLi est formée dans un premier temps par la réaction d'un alkyllithien sur l'amine secondaire.

15 L'initiation à l'aide des espèces NLi, décrites dans le paragraphe précédent, est réalisée par une mise en solution des espèces NLi dans les solvants aliphatiques dans les documents EP 0 590 490, EP 0 593 049, EP 0 622 381, EP 0 626 278 et EP 0 718 321. Deux voies ont été développées pour solubiliser les espèces NLi, décrites « seules » non solubles en solvant aliphatique:

- par l'addition d'un agent polaire (à des rapports bien déterminés) pour former une espèce  $NLi.(Agt\;polaire)_x$

20 - par l'addition de monomère afin de former un prépolymère, on obtient alors une espèce  $N(monomère)_xLi$  qui peut permettre la (co)polymérisation du butadiène et du styrène.

L'initiation par des RNLi, avec R groupement alkyl cycliques dont la chaîne principale contient plus de 6 atomes de carbone, solubles dans les solvants aliphatiques est décrite dans EP0 590 491, EP 0 600 208, EP 0 709 408 ou EP 0 741 148. A partir d'une certaine taille (nombre de 25 carbone de la chaîne principale supérieur ou égal à 7) les amidures cycliques de lithium sont solubles dans les solvants aliphatiques. L'espèce NLi est formée par la réaction d'un alkyllithien sur une amine secondaire (RNH).

30 L'initiation par une espèce générée par la réaction d'un diamidure d'étain (II) avec un alkyllithien (ou un amidure de lithium) est décrite dans US 5,463,003 et US 5,463,004. Le diamidure d'étain est synthétisé par la réaction d'un amidure de lithium sur du  $SnCl_2$  en présence d'un agent polaire. La polymérisation est ensuite initiée de deux manières soit par le produit d'addition d'un alkyllithien et de ce diamidure d'étain soit directement par le complexe formé de ce diamidure d'étain et d'un amidure de lithium. Les auteurs indiquent que la polymérisation a lieu par insertion des unités monomères entre la liaison amine-étain ou carbone-étain. En cours de

polymérisation l'élastomère est de type  $(R_2N-SBR-)_2Sn-(R'-SBR)-Li$ . Il contient à la fois des fonctions amines et étain. Selon ces auteurs, l'addition du diamidure d'étain sur une chaîne polymère vivante ne conduit pas à la désactiver.

L'initiation par un complexe magnésien utilisé comme agent de transfert est décrite dans EP 0

5 747 405. Ce brevet revendique l'utilisation d'un composé de type  $(RN)_xMgR'^{3-x}Li$  avec R désignant un alkyle cyclique et R' un groupe alkyle. Les auteurs indiquent que la polymérisation a lieu par insertion des unités monomères entre la liaison amine-magnésium ou carbone-magnésium. En cours de polymérisation, l'élastomère, un SBR par exemple, initié par  $(RN)_2MgR'Li$ , est de type  $(RN-SBR-)_2Mg-(R'-SBR)-Li$ . Le diamidure magnésien est généré par réaction d'un dialkylmagnésien avec deux équivalents d'amine secondaire. Le complexe est formé par la réaction d'addition du diamidure magnésien et d'un alkyllithien ou d'un amidure de lithium.

L'initiation par des composés de type R-N-R'-Li avec R de type alkylène (valence de l'azote) cyclique ou  $R_1R_2N-R'-Li$  avec  $R_1$  et  $R_2$  de type alkyle, aryle est décrite dans EP 0 316 255, EP 0

15 551 628, EP 0 553 467, WO 96/18657, EP 0 693 500, EP 0 693 505, EP 0 725 085, EP 0 736 550, EP 0 736 551, EP 0 850 941, EP 0 850 942, EP 0 850 958, EP 0 894 800, US 6,184,338, GB 2368845. Ces documents décrivent chacun des groupements R'de différentes natures. Selon les auteurs de ces documents, les amorceurs sont solubles dans les solvants aliphatiques hydrocarbonés.

20 L'initiation par une espèce formée par la réaction d'addition d'un alkyllithien sur la double liaison d'un composé possédant une fonction amine tertiaire est décrite dans EP 1 036 803, EP 1 334 985. Ce procédé requiert l'utilisation de composés de type diphenyl éthylène mono ou di fonctionnels amine. Le produit de réaction de cette espèce avec un alkyllithium génère un alkyl tertiaire mono ou di fonctionnel amine qui permet d'initier la polymérisation du styrène et du  
25 butadiène.

Le but de l'invention est de préparer des élastomères linéaires vivants, modifiés en bout de chaîne par une fonction amine, qui sont susceptibles d'être modifiés sur l'autre extrémité de chaîne par un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage.

Ce but est atteint en ce que les inventeurs ont découvert un nouveau système d'amorçage qui 30 permet à la fois la synthèse d'élastomères vivants fonctionnalisés par un groupement amine en extrémité de chaîne et qui présente des avantages en terme d'utilisation industrielle car les amorceurs sont solubles dans les solvants de polymérisation. En outre, les inventeurs ont mis en évidence que lorsqu'on modifie les élastomères vivants fonctionnalisés obtenus avec ce nouveau système d'amorçage, notamment par couplage à l'étain, il est possible de réaliser des

compositions de caoutchouc renforcées présentant une hystérèse nettement réduite. Cette amélioration des propriétés hystérotiques est particulièrement propice à une utilisation de telles compositions pour la fabrication de pneumatiques.

Ainsi un premier objet de l'invention est un nouveau système d'amorçage pour la préparation d'élastomères diéniques vivants fonctionnalisés par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organolithien et un amidure d'étain tétravalent.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué par réaction avec un système d'amorçage comprenant un composé organolithien et un amidure d'étain.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un élastomère diénique modifié comprenant en extrémité(s) de chaîne(s) une fonction amine, ledit procédé comprenant une première étape de polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué par réaction avec un système d'amorçage comprenant un composé organolithien et un amidure d'étain, suivie d'une étape de modification de l'élastomère vivant obtenu dans l'étape précédente au moyen d'un agent de modification.

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

L'invention a donc pour objet un nouveau système d'amorçage pour la préparation d'élastomères diéniques vivants fonctionnalisés par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organolithien et un amidure d'étain tétravalent qui ne comporte pas de liaison étain – lithium, notée Sn-Li.

Par composé organolithien, on entend selon l'invention un composé hydrocarboné comportant une liaison carbone-lithium représenté par la formule RLi, dans laquelle R représente un radical alkyle, aryle, cycloalkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbones.

Des composés préférentiels sont les organolithiens aliphatiques. Parmi ceux-ci des composés représentatifs sont l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium.

Par amidure d'étain, on entend selon l'invention un composé répondant à la formule  $\text{Sn}(\text{NR}_1\text{R}_2)_a(\text{NR}_3)_b(\text{R}_4)_c$ , dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbones, R<sub>3</sub> un radical alkyle cyclique, ramifié ou non, contenant

de 3 à 16 atomes de carbones, R<sub>4</sub> un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbones, et a, b et c sont des entiers compris entre 0 et 4 sous réserve que a+b+c=4 et a+b ≥ 1.

Plus préférentiellement encore, l'amidure d'étain est choisi parmi l'hexaméthylèneimine tributylétain, pyrrolidine tributylétain et 2-méthylpyrrolidine tributylétain.

Le système d'amorçage selon l'invention comprend le composé organolithien et l'amidure d'étain dans des proportions telles que le rapport molaire du composé organolithien à l'amidure d'étain varie de 1/1 à 8/1. On préfèrera introduire autant de moles de composé organolithien que de moles de groupes aminés présents dans l'amidure d'étain, le rapport molaire du composé organolithien aux groupements aminés de l'amidure d'étain est préférentiellement de 1/1. Ces valeurs de rapports molaires sont données avec une approximation due à l'incertitude sur la mesure d'environ +/- 0,1.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué par réaction avec un système d'amorçage comprenant un composé organolithien et un amidure d'étain.

Par élastomère diénique, on entend selon l'invention tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 % à 99 % en poids d'unités diéniques, et de 1 à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques.

A titre de monomères 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, le 2,4 hexadiène, etc.

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

A titre préférentiel, l'élastomère diénique est choisi parmi les polybutadiènes, les copolymères butadiène-styrène, les copolymères butadiène-styrène-isoprène et le polyisoprène. Avantageusement, l'élastomère diénique est un copolymère butadiène-styrène.

A ce titre conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et - 5 80°C et plus particulièrement entre - 10°C et - 70°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 85%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de - 40°C à - 80°C, les 10 copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre 0°C et - 50°C, de préférence entre - 25°C et - 50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids, et une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids, et plus 15 généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre - 20°C et - 70°C.

Selon une variante du procédé selon l'invention, les composants du système d'amorçage sont ajoutés dans le milieu de polymérisation, constitué du ou des monomères et du solvant, séparément, de manière simultanée ou séquentielle. Dans ce dernier cas, on préfère introduire 20 l'amidure d'étain dans le milieu réactionnel avant l'introduction du composé organolithien.

La polymérisation est effectuée en présence d'un solvant inerte, qui peut être un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'iso-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène ou le xylène. Le rapport massique du solvant au monomère(s) avant la réaction de polymérisation est de 25 préférence compris entre 1 et 15, encore plus préférentiellement entre 4 et 7.

Le procédé de polymérisation peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

La solution à polymériser peut également contenir un agent polaire de type éther, tel que le tétrahydrofurane, ou de type aminé tel que la tétraméthyl-éthylène-diamine. Plusieurs types d'agents polaires peuvent être utilisés parmi lesquels des agents polaires non chélatants de type THF et des agents polaires chélatants possédant sur au moins deux atomes au moins un doublet 30 non liant, comme par exemple de type tétrahydrofurfuryl éthyle éther ou tétraméthyl éthylènediamine.

On peut également ajouter des agents randomisants, tels que les alcoolates de sodium.

La polymérisation est généralement effectuée entre 15 et 150 °C, de préférence entre 30 et 100 °C.

A l'issue de cette étape de polymérisation, on obtient un élastomère diénique vivant fonctionnalisé par un groupement amine en extrémité de chaîne.

5 La polymérisation peut être stoppée en fin de réaction de manière à obtenir un élastomère diénique fonctionnalisé par un groupement amine en extrémité de chaîne. Le stoppage s'effectue de manière connue en soi, par exemple par du méthanol ou de l'eau.

Ou encore, la polymérisation peut être stoppée par un agent de modification, de manière connue en soi, afin d'obtenir un élastomère diénique modifié comportant un groupement amine en 10 extrémité de chaîne. Un tel procédé fait également l'objet de l'invention.

Ainsi, un objet de l'invention est constitué par un procédé de préparation d'un élastomère diénique modifié comprenant à une au moins de ses extrémités une fonction amine, ledit procédé comprenant une première étape de polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué par réaction avec un système d'amorçage comprenant un composé organolithien et un amidure 15 d'étain, suivie d'une étape de modification de l'élastomère vivant obtenu dans l'étape précédente au moyen d'un agent de modification.

Par élastomère diénique modifié, on entend un élastomère fonctionnalisé en bout de chaîne, couplé ou étoilé par un groupement autre qu'amine. Ce groupement est issu de l'agent de modification.

20 Ainsi, selon l'invention, un élastomère fonctionnalisé en bout de chaîne est un élastomère linéaire qui comporte à une extrémité de chaîne une fonction amine et à l'autre extrémité de chaîne une autre fonction.

Un élastomère couplé, selon l'invention, est un élastomère linéaire composé de deux chaînes élastomériques liées entre elles par une fonction autre qu'amine, ledit élastomère comporte à 25 chacune de ses deux extrémités une fonction amine.

Un élastomère étoilé, selon l'invention, est composé de plusieurs (au moins trois) branches élastomères liées entre elles par une fonction autre qu'amine, ledit élastomère comportant à chacune de ses branches une fonction amine.

Les agents de modification permettant de modifier l'élastomère vivant obtenu dans l'étape de 30 polymérisation précédente sont connus.

Il s'agit selon une variante de l'invention, d'agents de fonctionnalisation de couplage ou d'étoilage de type halogénure d'étain, de silicium. De manière préférentielle, on choisit les agents de couplage à base d'étain de type  $R_2SnX_2$ , avec R un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et X un atome d'halogène, préférentiellement le chlore, par exemple Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> ou un mélange Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> et

SnCl<sub>4</sub>. Ou encore, de manière également préférentielle, on choisit les agents de couplage à base de silicium tels que décrits dans la demande au nom des Demandeuresses WO 08/141702 de type MeSiX<sub>3</sub> (éventuellement en sur stoechiométrie afin de réaliser la synthèse de SBR possédant une fonction silanol en milieu de chaîne), ou encore tels que décrits dans les demandes au nom des 5 Demandeuresses FR 2 918 064 et FR 2 918 065 de type SiX<sub>2</sub>-polyéther-SiX<sub>2</sub>, X étant un atome d'halogène, préférentiellement le chlore.

Selon une autre variante de l'invention, les agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage sont susceptibles d'introduire un groupement comportant une fonction polaire. Cette fonction polaire peut être choisie par exemple parmi les fonctions de type silanol, alkoxy silane, 10 alkoxy silane portant un groupement amine, époxyde, éther, ester, hydroxyl, acide carboxylique ... Cette fonction améliore notamment l'interaction entre la charge renforçante inorganique d'une composition de caoutchouc et l'élastomère. De tels élastomères modifiés sont connus en soi et décrits dans l'art antérieur.

Plus particulièrement, parmi les élastomères diéniques modifiés selon l'invention on peut citer:

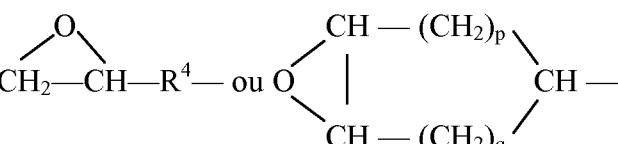
15 - les élastomères portant une fonction silanol, la fonction silanol étant située soit en bout de chaîne, soit en milieu de chaîne. Lorsqu'elle est située en bout de chaîne, la fonction silanol peut être portée par un bloc polysiloxane. Des élastomères fonctionnalisés de ce type sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 0 778 311 A1, EP 0 786 493 A1, WO 08/141702, dont les descriptions sont introduites ici par référence.

- les élastomères modifiés un ou plusieurs groupements acide carboxylique tels que décrits par exemple dans la demande WO 01/92402.

25 - les élastomères fonctionnalisés en bout de chaîne, couplés ou étoilés issus de la fonctionnalisation des élastomères diéniques par un agent répondant à la formule générale :



dans laquelle :

30 Y représente les restes  ou 

- R<sub>1</sub> représente un reste alcoyle, cycloalcoyle ou aryle ayant de 1 à 10 atomes de carbone,

- R2 représente un reste alcoyle, aryle, cycloalcoyle, alkaryle, aralkyle, ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- R3 représente un reste alcoyle, aryle, alkaryle ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- 5 - R4 représente un reste hydrocarboné ayant de 1 à 6 atomes de carbone et pouvant comprendre un ou plusieurs atomes d'oxygène dans la chaîne hydrocarbonée,
- n est un nombre entier choisi parmi les valeurs 0, 1,
- m est un nombre entier choisi parmi les valeurs 1 ou 2,
- 10 - p et q sont des nombres entiers choisis parmi les valeurs 0, 1, 2, 3 ou 4 étant entendu que la somme p + q doit représenter un nombre entier compris entre 2 et 5 inclusivement.

Des élastomères fonctionnalisés de ce type sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 0 692 492 A1 et EP 0 692 493 A1, dont les descriptions sont introduites ici par référence.

- les élastomères fonctionnalisés en bout de chaîne, couplés ou étoilés issus de la modification des élastomères diéniques par un agent de type alkoxy silane portant un groupement amine, cyclique ou non, tertiaire, secondaire ou primaire. Des élastomères fonctionnalisés de ce type sont par exemple décrits dans les demandes de brevet, US 2005/0203251, JP 2001158834, JP 2005232367, EP 1 457 501 A1, PCT/EP09/055061 dont les descriptions sont introduites ici par référence. Avantageusement, l'élastomère diénique ainsi modifié est couplé par un groupement alkoxy silane lié à l'élastomère diénique par l'atome de silicium et portant un groupement amine.

Par élastomère diénique modifié, on entend également selon l'invention un élastomère à blocs comprenant au moins un bloc polaire, ce dernier étant plus particulièrement un bloc polyéther. Ces élastomères à blocs comportent au moins ledit bloc polaire en bout de chaîne polymérique ou en milieu de chaîne, ou encore ces élastomères à blocs peuvent se présenter sous forme étoilée avec au moins un bloc polaire central auquel sont liées plusieurs, c'est-à-dire plus de deux, chaînes polymériques. Ces élastomères à blocs sont généralement obtenus par réaction d'un élastomère diénique vivant sur un agent de modification ayant un bloc polyéther fonctionnel. De tels élastomères sont décrits par exemple dans les demandes de brevet EP 1 127 909 A1, WO 09/000750 et WO 09/000752, dont les descriptions sont introduites ici par référence.

La quantité d'agent de modification est telle que le rapport molaire d'agent de modification au taux de polymère vivant est compris entre 0,25 et 1,0. On choisira préférentiellement un rapport compris entre 0,3 et 0,7.

La réaction de modification de l'élastomère diénique vivant peut se dérouler à une température comprise entre -20°C et 100 °C, par addition de l'agent de modification sur les attaches polymériques vivantes ou inversement. Cette réaction peut bien sûr être réalisée avec un ou plusieurs agents de modification.

Le mélangeage de l'élastomère vivant avec l'agent de modification peut être réalisé par tout moyen approprié notamment à l'aide de tout mélangeur disposant d'une agitation de type statique et/ou tout mélangeur dynamique de type parfaitement agité connu par l'homme de l'art.

10 Ce dernier détermine le temps de réaction entre l'élastomère diénique vivant et l'agent de modification. A titre d'exemple, ce temps peut être compris entre 10 secondes et 2 heures.

Bien entendu, on peut ajouter un ou plusieurs agents antioxydants au mélange réactionnel avant récupération du polymère fonctionnalisé. Le polymère modifié est séparé du milieu réactionnel 15 par des techniques classiques, c'est-à-dire soit par coagulation, soit par entraînement à la vapeur d'eau du solvant, soit par évaporation par quelque moyen que ce soit comme par exemple évaporation sous vide puis séchage si c'est nécessaire.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des élastomères diéniques modifiés ayant une viscosité Mooney qui peut s'étendre sur une large échelle comprise entre 10 et 150 et de 20 préférence comprise entre 30 et 100.

Les élastomères diéniques modifiés obtenus selon le procédé de l'invention confèrent aux compositions de caoutchouc renforcées vulcanisées qui les contiennent des propriétés dynamiques et mécaniques améliorées. Ce qui rend ces élastomères diéniques modifiés tout particulièrement adaptés à la réalisation de pneumatique, plus particulièrement de bande de 25 roulement pour pneumatique notamment du fait du faible niveau d'hystérèse atteint.

Les élastomères diéniques modifiés obtenus selon le procédé de l'invention confèrent en outre aux compositions non vulcanisées contenant la charge renforçante des propriétés de mise en oeuvre satisfaisantes, notamment une extrudabilité ou une aptitude au tirage à l'aide d'une boudineuse compatible avec les outils industriels.

30 La charge renforçante pour constituer ces compositions de caoutchouc peut être de tout type approprié pour une application pneumatique, par exemple de la silice, du noir de carbone ou un coupage noir/silice.

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.

5

### **Synthèse de l'amidure d'étain**

**Exemple 1 :** Synthèse de l'hexaméthyleneimine tributylétain.

10           Dans une bouteille Steinie de 250 ml préalablement lavée et séchée, 130ml de méthylcyclohexane, 60mmol d'hexaméthyleneimine puis 61,2 mmol de n-butyllithium sont introduits. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 10min. 58,8 mmol de chlorure de tributyl étain sont ensuite additionnées gouttes à gouttes. Le mélange obtenu est agité une heure à température ambiante. L'amidure d'étain ainsi obtenu est soluble dans la solution de  
15           méthylcyclohexane contrairement au chlorure de lithium qui précipite. Il est ensuite utilisé brut en solution dans le méthylcyclohexane.

**Exemple 2 :** Synthèse de la pyrrolidine tributylétain.

20           Le mode opératoire est le même qu'à l'exemple 1, l'hexamethyleneimine étant remplacé par la pyrrolidine.

**Exemple 3 :** Synthèse de la 2-méthylpyrrolidine tributylétain.

25           Le mode opératoire est le même qu'à l'exemple 1, l'hexamethyleneimine étant remplacé par la 2-méthylpyrrolidine. méthylpyrrolidine

## Préparation d'un l'élastomère diénique modifié

### Exemple 4 : Synthèse du SBR A non-conforme à l'invention.

5 Dans un réacteur de 10L sous azote, on introduit 6,6L de méthylcyclohexane, 532g de butadiène, 197g de styrène et 0,58 g de tétrahydrofururyl éthyl éther. Après neutralisation des impuretés au n-butyllithium, on injecte 3,05mmol de butyllithium. La polymérisation s'effectue durant 50 minutes à 50°C. Une conversion de 95% des monomères est mesurée par pesée d'un extrait séché à 150° C, sous pression réduite (200 mmHg). On introduit ensuite dans le réacteur un  
10 excès de méthanol.

On soumet le polymère couplé obtenu à un traitement anti-oxydant par addition de 0,40 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,20 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-  
15 phénylènediamine. On récupère ce polymère après stripping puis séchage sur un outil à cylindre.

La viscosité inhérente mesurée dans le toluène à 25°C à une concentration de 0,1g/dl du polymère obtenu est de 1,85 dl/g. La viscosité ML du polymère est de 68.

20 La microstructure de ce polymère est déterminée RMN 13C:

Le taux massique de BR 1,4-trans est de 20,5 %, celui de BR 1,4-cis est de 19,2 % et celui de BR 1,2 est de 60,3 %. Le taux massique de styrène est de 25,4 %.

La masse moléculaire Mn de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 166 000 g.mol<sup>-1</sup>, l'Ip est de 1,15.

25

### Exemple 5 : Synthèse du SBR B initié par la 2-méthylpyrrolidine tributylétain selon l'invention.

Dans un réacteur de 10L sous azote, on introduit 6,6L de méthylcyclohexane, 532g de butadiène, 197g de styrène et 0,55 g de tétrahydrofururyl éthyl éther. Après neutralisation des  
30 impuretés au n-butyllithium, on injecte 6,48mmol de 2-méthylpyrrolidine tributylétain formée selon l'exemple 3 puis 6,51mmol de n-butyllithium. La polymérisation s'effectue durant 45 minutes à 45°C. Une conversion de 96% des monomères est mesurée par pesée d'un extrait séché à 150° C, sous pression réduite (200 mmHg).

Un échantillon est prélevé avant la réaction de couplage dans une bouteille sténie de 250ml contenant un excès de méthanol. La viscosité inhérente de l'échantillon, laquelle est mesurée à 25°C dans le toluène à une concentration de 0,1g/dl, est de 1,18 dl/g. La masse moléculaire Mn déterminée par la technique SEC est de 104 000 g/mol, l'Ip est de 1,15.

On introduit ensuite dans le réacteur 2,94 mmol de chlorure de dibutylétain. Après 30 min. de réaction à 60° C, un excès de méthanol est injecté dans le réacteur.

- 10 On soumet le polymère couplé obtenu à un traitement anti-oxydant par addition de 0,80 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,20 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. On récupère ce polymère après stripping puis séchage sur un outil à cylindre.
- 15 La viscosité inhérente mesurée dans le toluène à 25°C à une concentration de 0,1g/dl du polymère obtenu est de 1,84 dl/g. Le saut de viscosité, rapport de la viscosité du polymère couplé sur la viscosité de l'échantillon prélevé avant couplage, est de 1,56. La viscosité ML du polymère est de 68.
- 20 La microstructure de ce polymère est déterminée RMN 13C:  
Le taux massique de BR 1,4-trans est de 20,3 %, celui de BR 1,4-cis est de 19,0 % et celui de BR 1,2 est de 60,7 %. Le taux massique de styrène est de 25,0 %.  
La masse moléculaire Mn de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 174 000 g.mol<sup>-1</sup>, l'Ip est de 1,24.
- 25 Le taux de groupements amine tertiaire lié au polymère via un motif butadiènyl 1,4 déterminé par RMN 1H est de 55%.

**Exemple 6 :** Synthèse du SBR C initié par la pyrrolidine tributylétain selon l'invention.

Dans un réacteur de 10L sous azote, on introduit 6,6L de méthylcyclohexane, 532g de butadiène, 197g de styrène et 0,46 g de tétrahydrofuranyl éthyl éther. Après neutralisation des 5 impuretés au n-butyllithium, on injecte 5,84mmol de pyrrolidine tributylétain formé selon l'exemple 2 puis 5,89mmol de n-butyllithium. La polymérisation s'effectue durant 45 minutes à 45°C. Une conversion de 96% des monomères est mesurée par pesée d'un extrait séché à 150° C, sous pression réduite (200 mmHg).

- 10 Un échantillon est prélevé avant la réaction de couplage dans une bouteille sténie de 250ml contenant un excès de méthanol. La viscosité inhérente de l'échantillon, laquelle est mesurée à 25°C dans le toluène à une concentration de 0,1g/dl, est de 1,18 dl/g. La masse moléculaire Mn déterminée par la technique SEC est de 101 000 g/mol, l'Ip est de 1,20.
- 15 On introduit ensuite dans le réacteur 2,78 mmol de chlorure de dibutylétain. Après 30 min. de réaction à 60° C, un excès de méthanol est injecté dans le réacteur.

On soumet le polymère couplé obtenu à un traitement anti-oxydant par addition de 0,80 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,20 20 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. On récupère ce polymère après stripping puis séchage sur un outil à cylindre.

La viscosité inhérente mesurée dans le toluène à 25°C à une concentration de 0,1g/dl du polymère obtenu est de 1,77 dl/g. Le saut de viscosité, rapport de la viscosité du polymère couplé 25 sur la viscosité de l'échantillon prélevé avant couplage, est de 1,50. La viscosité ML du polymère est de 69.

La microstructure de ce polymère est déterminée RMN 13C:

Le taux massique de BR 1,4-trans est de 21,6 %, celui de BR 1,4-cis est de 19,5 % et celui de BR 30 BR 1,2 est de 58,9 %. Le taux massique de styrène est de 24,8 %.

La masse moléculaire Mn de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 164 000 g.mol<sup>-1</sup>, l'Ip est de 1,25.

Le taux de groupements amine tertiaire lié au polymère via un motif butadiényl 1,4 déterminé par RMN 1H est de 55%.

**Exemple 7 :** Synthèse du SBR D initié par l'hexaméthyleneimine tributylétain selon l'invention.

Dans un réacteur de 10L sous azote, on introduit 6,6L de méthylcyclohexane, 532g de butadiène, 197g de styrène et 0,52 g de tétrahydrofuranyl éthyl éther. Après neutralisation des impuretés au 5 n-butyllithium, on injecte 6,71mmol d'hexaméthyleneimine tributylétain formé selon l'exemple 1 puis 6,72mmol de n-butyllithium. La polymérisation s'effectue durant 45 minutes à 45°C. Une conversion de 95% des monomères est mesurée par pesée d'un extrait séché à 150° C, sous pression réduite (200 mmHg).

- 10 Un échantillon est prélevé avant la réaction de couplage dans une bouteille sténie de 250ml contenant un excès de méthanol. La viscosité inhérente de l'échantillon, laquelle est mesurée à 25°C dans le toluène à une concentration de 0,1g/dl, est de 1,12 dl/g. La masse moléculaire Mn déterminée par la technique SEC est de 99 000 g/mol, l'Ip est de 1,10.
- 15 On introduit ensuite dans le réacteur 3,22 mmol de chlorure de dibutylétain. Après 30 min. de réaction à 60° C, un excès de méthanol est injecté dans le réacteur.

On soumet le polymère couplé obtenu à un traitement anti-oxydant par addition de 0,80 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,20 20 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. On récupère ce polymère après stripping puis séchage sur un outil à cylindre.

La viscosité inhérente mesurée dans le toluène à 25°C à une concentration de 0,1g/dl du polymère obtenu est de 1,71 dl/g. Le saut de viscosité, rapport de la viscosité du polymère couplé 25 sur la viscosité de l'échantillon prélevé avant couplage, est de 1,53. La viscosité ML du polymère est de 70.

La microstructure de ce polymère est déterminée RMN 13C:

Le taux massique de BR 1,4-trans est de 20,5 %, celui de BR 1,4-cis est de 19,5 % et celui de BR 30 1,2 est de 60,0 %. Le taux massique de styrène est de 25,2 %.

La masse moléculaire Mn de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 164 000 g.mol<sup>-1</sup>, l'Ip est de 1,20.

Le taux de groupements amine tertiaire lié au polymère via un motif butadiényl 1,4 déterminé par RMN 1H est de 55%.

## **Exemples comparatifs de compositions de caoutchouc**

### **A) Mesures et tests utilisés**

- 5    a) la viscosité Mooney ML (grand plateau) ou MS (petit plateau) (1+4) à 100° C: mesurée selon la norme ASTM: D-1646, intitulée " Mooney " dans les tableaux,
- (b) la dureté SHORE A: mesures effectuées selon la norme DIN 53505,
- (c) les modules d'allongement à 300 % (MA 300), à 100 % (MA 100) et à 10 % (MA 10): mesures effectuées selon la norme ISO 37,
- 10    (d) l'indice de cassage Scott à 23°C : on détermine la contrainte à la rupture (FR) en MPa et l'allongement à la rupture (AR) en %. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme ISO 37.
- (d) Les propriétés dynamiques  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$  sont mesurées sur un viscoanalyseur (Met travib 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<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10 Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête-crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique ( $G^*$ ) et le facteur de perte  $\tan \delta$ . Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan \delta$  observée ( $\tan(\delta)_{\max}$ ), ainsi que l'écart de module complexe ( $\Delta G^*$ ) entre les valeurs à 0,1 et 50% de déformation (effet Payne).

### B) Exemple

Dans cet exemple, les quatre élastomères SBR A, SBR B, SBRC et SBR D ont été utilisés pour la préparation de compositions de caoutchouc A, B, C et D, comprenant chacune du noir de carbone et de la silice à titre de charge renforçante.

Chacune de ces compositions A, B, C et D présente la formulation suivante (exprimée en pce : parties pour cent parties d'élastomère) :

Elastomère	100
N234	35
Silice (1)	35
Huile (2)	24.5
X50S (3)	5.6
Diphénylguanidine	0.7
Anti-oxydant (4)	1.9
Cire anti-ozone	1.5
Acide stéarique	2
ZnO	2.5
Sulfénamide (5)	1.3
Soufre	1.3

(1) = Silice " Zeosil 1165 MP " de la société Rhodia,

(2) = Huile Tufflo 2000

(3) = de la Société Degussa,

(4) = N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylénediamine, ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys)

(5) = CBS de la société Flexsys

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

On introduit successivement, dans un mélangeur interne de laboratoire de type "Banbury", dont la capacité est de 400 cm<sup>3</sup>, qui est rempli à 75% et dont la température initiale est d'environ 70°C, l'élastomère, la silice, l'huile, la diphénylguanidine, le X50S, l'antioxydant, l'acide stéarique et la cire puis, environ 40 secondes plus tard, le noir, puis, environ trois minutes plus tard ou à 150°C le monoxyde de zinc.

On conduit l'étape de travail thermo-mécanique pendant 5 à 6 minutes, jusqu'à une température maximale de tombée de 160°C environ.

Le premier temps précité de travail thermo-mécanique est ainsi réalisé, étant précisé que la vitesse moyenne des palettes lors de ce premier temps est de 70 tours/min.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis, dans un mélangeur externe (homofinissoir), 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 précité 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.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Composition	A	B	C	D
Elastomère	SBR A	SBR B	SBR C	SBR D
ML 1+4 à 100°C (élastomère)	67.5	67.5	69.7	69.7

Propriétés à l'état non réticulé :

MS 1+4 à 100°C (" Mooney mélange ")	46.1	47.3	45.2	48.0
--	------	------	------	------

Propriétés à l'état réticulé :

Shore A	69.1	64.5	64.3	64.9
MA10	5.79	4.53	4.48	4.66
MA100	2.25	2.25	2.18	2.28
MA300	2.54	3.09	3.02	3.17
MA300/MA100	1.13	1.37	1.38	1.39
Indice de cassage Scott à 23°C				
Fr (MPa)	17.8	18.3	18.0	19.4
Ar (%)	461	385	387	395

Propriétés dynamiques en fonction de la déformation

Delta G* (MPa) à 23°C	6.95	2.32	2.11	2.48
Tan (δ) max à 23°C	0.394	0.296	0.279	0.302

On notera que les compositions B, C et D selon l'invention présentent une valeur de "Mooney mélange" équivalentes à celle de la composition A à base d'un élastomère non fonctionnel. Les élastomères B, C et D portant une fonction amine et couplés étain selon l'invention ont une mise en œuvre équivalente à l'état non réticulé à l'élastomère non fonctionnel.

Concernant les propriétés à l'état réticulé, on notera que les rapports MA300/MA100 des compositions B, C et D selon l'invention sont supérieurs à celui de la composition A à base d'un élastomère non fonctionnel. Les élastomères B, C et D portant une fonction amine et couplés

étain selon l'invention permettent d'améliorer le renforcement par rapport à l'élastomère non fonctionnel.

Concernant les propriétés dynamiques, on notera que les valeurs de Delta G\* et de tan δ max des compositions B, C et D selon l'invention sont inférieures à celles de la composition A à base d'un élastomère non fonctionnel. Les élastomères B, C et D portant une fonction amine et couplés étain selon l'invention permettent d'améliorer les propriétés hystérotiques par rapport à l'élastomère A non fonctionnel.

En d'autres termes, les compositions B, C et D selon l'invention à base d'élastomères portant une fonction amine et couplés étain présentent des propriétés de caoutchouterie à l'état non réticulé et à l'état réticulé qui sont améliorées par rapport à celles de la composition A à base d'un élastomère non fonctionnel du fait d'une hystérèse nettement réduite à mise en œuvre équivalente.

## **REVENDICATIONS**

1. Système d'amorçage pour la préparation d'élastomères diéniques vivants fonctionnalisés par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organolithien et un amidure d'étain tétravalent ne possédant pas de liaison Sn-Li.

5           2. Système d'amorçage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé organolithien à l'amidure d'étain tétravalent varie de 1/1 à 8/1.

10          3. Système d'amorçage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé organolithien aux groupements aminés de l'amidure d'étain tétravalent est de 1/1.

15          4. Système d'amorçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 , caractérisé en ce que le composé organolithien est un composé hydrocarboné représenté par la formule RLi, dans laquelle R représente un radical alkyle, aryle, cycloalkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbones.

20          5. Système d'amorçage selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé organolithien est choisi parmi l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium.

25          6. Système d'amorçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 , caractérisé en ce que l'amidure d'étain tétravalent est un composé répondant à la formule  $\text{Sn}(\text{NR}_1\text{R}_2)_a(\text{NR}_3)_b(\text{R}_4)_c$ , dans laquelle R1 et R2 désignent un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbones, R3 un radical alkyle cyclique, ramifié ou non, contenant de 3 à 16 atomes de carbones, R4 un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbones, et a, b et c sont des entiers compris entre 0 et 4 sous réserve que  $a+b+c=4$  et  $a+b \geq 1$ .

30          7. Système d'amorçage selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'amidure d'étain est choisi parmi l'hexaméthyleneimine tributylétain, pyrrolidine tributylétain et 2-méthylpyrrolidine tributylétain.

8. Procédé de préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué par réaction avec un système 5 d'amorçage tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le monomère diène conjugué est copolymérisé avec un composé vinylaromatique.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé vinylaromatique est le styrène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le monomère diène conjugué est le butadiène.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend un solvant organique inerte.

20 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport massique du solvant au monomère(s) avant la réaction de polymérisation varie de 4 à 7.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que les composants du système d'amorçage sont ajoutés dans le milieu de polymérisation séparément.

25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'amidure d'étain tétravalent est ajouté dans le milieu polymérisation avant l'introduction du composé organolithien.

30 16. Procédé de préparation d'un élastomère diénique modifié comprenant à une au moins de ces extrémités une fonction amine, caractérisé en ce qu'il comprend :

- (i) une étape de préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé par un groupement amine en extrémité de chaîne selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 8 à 15, et
- (ii) une étape de modification de l'élastomère vivant obtenu dans l'étape précédente au moyen d'un agent de modification.

5

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape de modification se fait au moyen d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage choisi parmi les halogénures d'étain, de silicium et les agents susceptibles d'introduire un groupement comportant une fonction polaire, ou encore d'un agent de modification ayant un bloc polyéther fonctionnel.

10

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'agent de couplage est représenté par la formule  $R_2SnX_2$ , avec R désignant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et X un atome d'halogène.

15

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'agent de couplage est le chlorure de dibutylétain.

20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/067747

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>	INV. C08C19/44	C08F12/04	C08F36/04	C08F4/48
ADD.				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08C C08F

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 463 003 A (HORIKAWA YASUO [JP] ET AL) 31 October 1995 (1995-10-31) cited in the application the whole document -----	1-19
X	US 5 463 004 A (HORIKAWA YASUO [JP]) 31 October 1995 (1995-10-31) cited in the application the whole document -----	1-19
A	& EP 0 493 839 A1 (BRIDGESTONE FIRESTONE INC [US]) 8 July 1992 (1992-07-08) the whole document -----	1-19
A	EP 0 890 588 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 13 January 1999 (1999-01-13) the whole document -----	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier 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

20 April 2010

Date of mailing of the international search report

27/04/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Thomas, Dominik

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/067747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5463003	A 31-10-1995	JP 3330991	B2		07-10-2002
		JP 6199924	A		19-07-1994
US 5463004	A 31-10-1995	JP 3378605	B2		17-02-2003
		JP 6279516	A		04-10-1994
EP 0890588	A1 13-01-1999	CA 2242783	A1		11-01-1999
		JP 11189678	A		13-07-1999
		JP 2009235408	A		15-10-2009
		US 6423781	B1		23-07-2002
		US 6252007	B1		26-06-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2009/067747

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C08C19/44 C08F12/04 C08F36/04 C08F4/48  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C08C C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 463 003 A (HORIKAWA YASUO [JP] ET AL) 31 octobre 1995 (1995-10-31) cité dans la demande le document en entier	1-19
X	US 5 463 004 A (HORIKAWA YASUO [JP]) 31 octobre 1995 (1995-10-31) cité dans la demande le document en entier	1-19
A	& EP 0 493 839 A1 (BRIDGESTONE FIRESTONE INC [US]) 8 juillet 1992 (1992-07-08) le document en entier	1-19
A	EP 0 890 588 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 13 janvier 1999 (1999-01-13) le document en entier	1-19

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

20 avril 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thomas, Dominik

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/067747

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5463003	A	31-10-1995	JP	3330991 B2		07-10-2002
			JP	6199924 A		19-07-1994
US 5463004	A	31-10-1995	JP	3378605 B2		17-02-2003
			JP	6279516 A		04-10-1994
EP 0890588	A1	13-01-1999	CA	2242783 A1		11-01-1999
			JP	11189678 A		13-07-1999
			JP	2009235408 A		15-10-2009
			US	6423781 B1		23-07-2002
			US	6252007 B1		26-06-2001