

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 juin 2017 (22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/103529 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/5455 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)

DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053515

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

(22) Date de dépôt international :
16 décembre 2016 (16.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1562566 17 décembre 2015 (17.12.2015) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12, Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).

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

(72) Inventeurs : MOUGIN, Catherine; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). MAYER, Sylvain; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

Publiée :

(74) Mandataire : COHEN, Sylvia; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux,

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : RUBBER TYRE COMPOSITION COMPRISING AN AZOSILANE COUPLING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE COMPORTANT UN AGENT DE COUPLAGE AZOSILANE

(57) Abstract : The invention concerns a rubber composition for a tyre, comprising at least one diene elastomer, an inorganic reinforcing filler and a coupling agent linking the inorganic filler and the diene elastomer, characterised in that the coupling agent is an azosilane compound having formula (I): $(G^1)_{(3-r)}(G^2)_r$, Si-Z-NH-C(O)-N=N-C(O)-NH-Z-Si $(G^1)_{(3-r)}(G^2)_r$, wherein: - G^1 , which may be identical or different, each represents a monovalent hydrocarbon group selected from among optionally substituted, linear or branched alkyls having between 1 and 18 carbon atoms, optionally substituted cycloalkyls or aryls having between 5 and 18 carbon atoms, optionally substituted, linear or branched alkoxy, having between 2 and 18 carbon atoms, optionally substituted alkenyloxy, having between 2 and 18 carbon atoms, optionally substituted aryloxy or aralkyloxy groups, having between 6 and 18 carbon atoms or a hydroxyl group (-OH), - G^2 , which may be identical or different, represent a monovalent group taking the form G^1 -(-O-(CJ₂)_a)_b-O-) in which J represents hydrogen, a phenyl group or an alkyl group having between 1 and 4 carbon atoms, b is a number within the range of 1 to 18 and a is a number within the range of 1 to 6, - Z represents a divalent linking group comprising between 1 and 18 carbon atoms, - r has a mean value within the range of 1.3-1.7.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc pour pneumatique à base d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique à titre de charge renforçante, un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère diénique, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un composé azosilane de formule (I) suivante : $(G^1)_{(3-r)}(G^2)_r$, Si-Z-NH-C(O)-N=N-C(O)-NH-Z-Si $(G^1)_{(3-r)}(G^2)_r$, dans laquelle : - G^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les cycloalkyles ou les aryyles, substitués ou non substitués, ayant de 5 à 18 atomes de carbone, les alcoxy, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, alkenyloxy, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, les groupes aryloxy ou aralkyloxy, substitués ou non substitués, ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle (-OH), - G^2 , identiques ou différents, représentent un groupe monovalent se présentant sous la forme G^1 -(-O-(CJ₂)_a)_b-O-) dans laquelle J représente un hydrogène, un groupe phényle ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbones,

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/103529 A1



COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE COMPORTANT UN AGENT DE COUPLAGE AZOSILANE

La présente invention est relative aux compositions d'élastomères diéniques renforcées d'une charge inorganique telle que silice, destinées à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier aux bandes de roulement de ces pneumatiques.

Elle se rapporte plus particulièrement aux agents de couplage destinés à assurer la liaison, dans de telles compositions, entre ces élastomères diéniques et ces charges inorganiques renforçantes.

De façon à réduire la consommation de carburant et les nuisances émises par les véhicules à moteur, des efforts importants ont été réalisés par les concepteurs de pneumatiques afin d'obtenir des pneumatiques présentant à la fois une très faible résistance au roulement, une adhérence améliorée tant sur sol sec que sur sol humide ou enneigé, ainsi qu'une bonne résistance à l'usure.

Ceci a été rendu possible notamment grâce à la mise au point de nouvelles compositions d'élastomères renforcées de charges inorganiques spécifiques qualifiées de "renforçantes", présentant une haute dispersibilité, capables de rivaliser avec le noir de carbone conventionnel du point de vue renforçant, et offrant en outre à ces compositions une hystérèse réduite synonyme d'une plus basse résistance au roulement pour les pneumatiques les comportant. De telles compositions de caoutchouc, comportant des charges inorganiques renforçantes par exemple du type silices ou alumines, ont par exemple été décrites dans les brevets ou demandes de brevet EP 501 227 ou US 5 227 425, EP 735 088 ou US 5 852 099, EP 810 258 ou US 5 900 449, EP 881 252, WO99/02590, WO99/06480, WO00/05300, WO00/05301, WO02/10269.

La mise en œuvre (ou "processabilité") des compositions de caoutchouc contenant de telles charges reste néanmoins plus difficile que pour les compositions de caoutchouc chargées conventionnellement de noir de carbone. En particulier, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge inorganique et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomérique.

Par agent de "couplage" (charge inorganique/élastomère), on rappelle ici que doit être entendu, de manière connue, un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère diénique.

Un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a comme formule générale simplifiée « Y-W- X », dans laquelle:

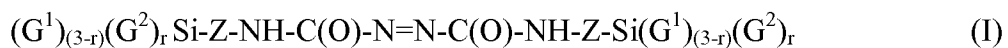
- 5 - Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice) ;
- 10 - X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre ;
- W représente un groupe divalent permettant de relier "Y" et "X".
- 15 Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge inorganique qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction "Y" active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont en tout cas dépourvus de la fonction "X" active vis-à-vis de l'élastomère diénique.
- 20 Des agents de couplage, notamment (silice/ élastomère diénique), ont été décrits dans un grand nombre de documents brevet, les plus connus étant des silanes sulfurés bifonctionnels, en particulier des alkoxysilanes, considérés aujourd'hui comme les produits apportant, pour des vulcanisats chargés à la silice, le meilleur compromis en terme de sécurité au grillage, de facilité de mise en oeuvre et de pouvoir renforçant.
- 25 Parmi ces silanes sulfurés, doit être cité tout particulièrement le tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT), agent de couplage de référence dans les pneumatiques à basse résistance au roulement qualifiés de "Pneus Verts" pour l'économie d'énergie offerte (concept "*Energy-saving Green Tyres*").
- 30 On cherche toujours aujourd'hui à améliorer les performances de ces agents de couplage pour charge inorganique telle que silice.

- Le besoin est particulièrement présent dans le cas de matrices de caoutchouc à base d'un élastomère isoprénique telles que celles utilisées dans les bandes de roulement de
- 35 pneumatiques Poids-lourd, dans lesquelles, de manière connue, une liaison efficace avec l'élastomère est beaucoup plus difficile à obtenir comparativement à l'emploi de noir de carbone.

Ainsi les Demanderesses ont découvert de nouveaux agents de couplage azosilanes tels que décrits dans la demande PCT WO2012/130885 qui permettent d'obtenir des propriétés améliorées (renforcement, hystérèse).

- 5 Poursuivant leurs recherches, les Demanderesses ont découvert que des nouveaux agents de couplage ayant notamment une formule non stœchiométriques, permettaient d'améliorer encore, par rapport aux agents de couplage préalablement découverts, les propriétés de renforcement des compositions les comprenant, et de façon surprenante d'améliorer significativement les propriétés de déformation à la rupture sans dégrader les
10 autres propriétés de ces compositions.

L'invention a ainsi pour objet une composition de caoutchouc pour pneumatique à base d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique à titre de charge renforçante, un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère
15 diénique, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un composé azosilane de formule (I) suivante :



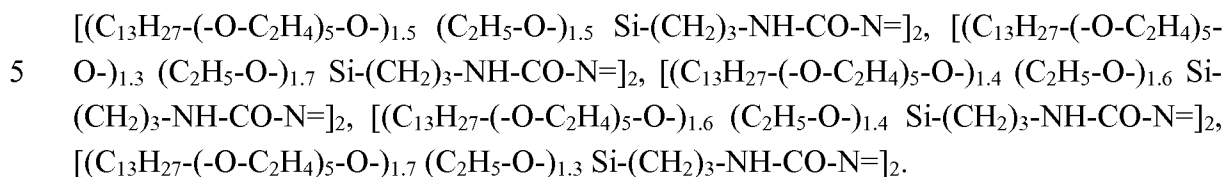
dans laquelle :

- G^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné
20 monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les cycloalkyles ou les aryles, substitués ou non substitués, ayant de 5 à 18 atomes de carbone, les alcoxyles, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, alkenyloxyes, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de
25 carbone, les groupes aryloxy ou aralkyloxy, substitués ou non substitués, ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle (-OH),
- G^2 , identiques ou différents, représentent un groupe monovalent se présentant sous la forme $G^1\text{-(O-(CJ}_2\text{))}_a\text{-O-}$ dans laquelle J représente un hydrogène, un groupe phényle ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbones, b est un nombre appartenant à l'intervalle 1 à 18 et a est un nombre appartenant à l'intervalle 1 à
30 6,
- Z représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone,
- r a une valeur moyenne appartenant à l'intervalle 1,3 - 1,7.

- 35 Avantageusement Z est choisi parmi les alkylènes en $C_1\text{-}C_{18}$ et les arylènes en $C_6\text{-}C_{12}$, de préférence Z est choisi parmi les alkylènes en $C_1\text{-}C_{10}$, plus préférentiellement Z est choisi parmi les alkylènes en $C_1\text{-}C_4$. et encore plus préférentiellement Z est un propylène.

Selon une variante préférentielle de l'invention, G_2 est le groupe $C_{13}H_{27}\text{-(O-(CH}_2\text{))}_a\text{-O-}$,
40 a est un nombre appartenant à l'intervalle 1 à 6.

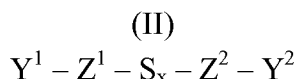
Le groupe le composé azosilane de formule (I) est de préférence choisi parmi les composés suivants :



10 Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, l'élastomère diénique de la composition est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

15 Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, la charge inorganique renforçante est une charge siliceuse ou alumineuse, de préférence de la silice, de préférence la quantité de charge inorganique renforçante est supérieure à 50 pce, plus préférentiellement inférieure à 140 pce.

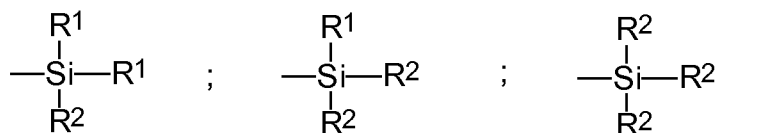
20 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comprend un deuxième agent de couplage, en particulier un composé silane sulfuré répondant à la formule (II):



dans laquelle:

- x est un nombre de 2 à 8, de préférence de 2 à 5 ;
- 25 - Z^1 et Z^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- Y^1 et Y^2 , identiques ou différents, répondent chacun à l'une des formules ci-après:

30



35

dans lesquelles :

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} ;

- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe hydroxyle, alkoxyle en C_1 - C_{18} ou cycloalkoxyle en C_5 - C_{18} .
- 5 Selon un autre mode réalisation de l'invention, la composition comprend un agent de recouvrement choisi dans le groupe constitué par les silanes hydroxylés ou hydrolysables, les polyols, les polyéthers, les esters, les amines, les polysiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, et les mélanges de tels composés.
- 10 L'invention concerne également un pneumatique ou produit semi-fini comportant une composition de caoutchouc telle que décrite ci-dessus, et elle concerne encore une bande de roulement de pneumatique comportant une telle composition de caoutchouc.

MESURES ET TESTS UTILISES

- 15 Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

Essais de traction

- 20 Ces essais de traction permettent de déterminer les modules d'élasticité et les propriétés à la rupture et sont basées sur la norme NF ISO 37 de Décembre 2005.
- On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte
- 25 apparente, en MPa, rapportée à la déformation, sans unité) à 100% d'allongement (notés MA100) et à 300% d'allongement (notés MA300).

- Les contraintes vraies à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont également mesurés.

30

Propriété dynamique

- La propriété dynamique $\tan(\delta)_{\max}$ est mesurée sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de
- 35 composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, selon la norme ASTM D 1349 – 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 90% (cycle aller), puis de 90% à 0,1% (cycle retour). Le résultat exploité est le facteur de perte ($\tan \delta$). Pour le cycle retour, on indique la

valeur maximale de $\tan \delta$ observée ($\tan(\delta)_{\max}$), entre les valeurs à 0,1% et à 50% de déformation (effet Payne).

5 **DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION**

Les compositions de l'invention sont donc à base d'au moins d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique à titre de charge renforçante et d'un composé azosilane de formule (I) à titre d'agent de couplage charge inorganique/ l'élastomère diénique.

10

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre dans la présente demande une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base (par exemple l'agent de couplage) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors
15 des différentes phases de fabrication des compositions, en particulier au cours de leur vulcanisation (cuisson).

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

20

Elastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes
25 (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Les élastomères diéniques, de manière connue, peuvent être classés en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Par élastomère diénique "essentiellement insaturé", on entend un élastomère diénique issu au
30 moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans cette définition et peuvent être qualifiés au contraire d'élastomères diéniques "essentiellement saturés"
35 (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

- (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- 5 (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 10 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- (d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

15

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

20

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di-alkyl(C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, 25 le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

30

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyle-aromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à 35 blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que benzophénone par exemple ; pour un

- couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.
- 10 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 - 70°C et plus particulièrement entre - 10°C
- 15 et - 60°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 80%, 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
- 20 à - 80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise 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 et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15%
- 25 et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique
- 30 comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre - 20°C et - 70°C.

- En résumé, de manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la
- 35 composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques (fortement insaturés) constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), 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
- 40 butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères

d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

5 Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (i.e., pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR). Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en
10 styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre - 10°C et - 55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

15

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (pour plus de 50 pce) un élastomère isoprénique. C'est le cas en particulier lorsque les compositions de l'invention sont destinées à constituer, dans les pneumatiques, les matrices de caoutchouc de certaines bandes de roulement (par exemple pour véhicules
20 industriels), de nappes d'armature de sommet (par exemple de nappes de travail, nappes de protection ou nappes de fretage), de nappes d'armature de carcasse, de flancs, de bourrelets, de protecteurs, de sous-couches, de blocs de caoutchouc et autres gommages internes assurant l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

25 Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène
30 (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

35

Selon un autre mode de réalisation particulier, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, à une gomme intérieure étanche de pneumatique sans chambre (ou autre élément imperméable à l'air), la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un

copolymère EPDM ou un caoutchouc butyle (éventuellement chloré ou bromé), que ces copolymères soient utilisés seuls ou en mélange avec des élastomères diéniques fortement insaturés tels que cités précédemment, notamment NR ou IR, BR ou SBR.

- 5 Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend un coupage d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à haute Tg" présentant une Tg comprise entre - 70°C et 0°C et d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à basse Tg" comprise entre -110°C et -80°C, plus préférentiellement entre -105°C et -90°C. L'élastomère à haute Tg est choisi de préférence dans le groupe
- 10 constitué par les S-SBR, les E-SBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère à basse Tg comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70% ; il consiste de préférence en un polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire)
- 15 d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

- Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple de 30 à 100 pce, en particulier de 50 à 100 pce, d'un élastomère à haute Tg en coupage avec 0 à 70 pce, en particulier de 0 à 50 pce, d'un
- 20 élastomère à basse Tg ; selon un autre exemple, elle comporte pour la totalité des 100 pce un ou plusieurs SBR préparé(s) en solution.

- Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique de la composition selon l'invention comprend un coupage d'un BR (à titre d'élastomère basse
- 25 Tg) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%, avec un ou plusieurs S-SBR ou E-SBR (à titre d'élastomère(s) haute Tg).

- Les compositions de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être
- 30 utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

Charge inorganique renforçante

- 35 Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici, de manière connue, toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou encore charge "non-noire" ("*non-black filler*") par opposition au noir de carbone, cette charge inorganique

étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'une bande de roulement de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, en particulier pour bande de roulement ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est une charge du type siliceuse ou alumineuse, ou un mélange de ces deux types de charges.

10

La silice (SiO_2) 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 $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$. Les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") sont préférées, en particulier lorsque l'invention est mise en œuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement ; comme exemples de telles silices, on peut citer les silices Ultrasil 7000 de la société Evonik, les silices Zeosil 1165 MP, 1135 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 ou 8755 de la Société Huber.

20

L'alumine (Al_2O_3) renforçante utilisée préférentiellement est une alumine hautement dispersible ayant une surface BET allant de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement entre 60 et $250\text{ m}^2/\text{g}$, une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, plus préférentiellement au plus égale à 200 nm. Comme exemples non limitatifs de telles alumines renforçantes, on peut citer notamment les alumines "Baikalo A125" ou "CR125" (société Baikowski), "APA-100RDX" (Condéa), "Aluminoxid C" (Degussa) ou "AKP-G015" (Sumitomo Chemicals).

25

A titre d'autres exemples de charge inorganique susceptible d'être utilisée dans les compositions de caoutchouc des bandes de roulement de l'invention peuvent être encore cités des (oxyde-)hydroxydes d'aluminium, des aluminosilicates, des oxydes de titane, des carbures ou nitrures de silicium, tous du type renforçants tels que décrits par exemple dans les demandes WO 99/28376, WO 00/73372, WO 02/053634, WO 2004/003067, WO 2004/056915.

35

Lorsque les bandes de roulement de l'invention sont destinées à des pneumatiques à faible résistance au roulement, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 60 et $350\text{ m}^2/\text{g}$. Un mode de réalisation avantageux de l'invention consiste à utiliser une charge inorganique renforçante, en particulier une silice, ayant une surface spécifique BET élevée, comprise

40

dans un domaine de 130 à 300 m²/g, en raison du haut pouvoir renforçant reconnu de telles charges. Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, on peut utiliser une charge inorganique renforçante, en particulier une silice, présentant une surface spécifique BET inférieure à 130 m²/g, préférentiellement dans un tel cas
5 comprise entre 60 et 130 m²/g (voir par exemple demandes WO03/002648 et WO03/002649).

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

L'homme du métier saura adapter le taux de charge inorganique renforçante selon la nature de la charge inorganique utilisée et selon le type de pneumatique concerné, par exemple pneumatique pour moto, pour véhicule de tourisme ou encore pour véhicule
15 utilitaire tel que camionnette ou Poids lourd. De préférence, ce taux de charge inorganique renforçante sera choisi compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, en particulier supérieur à 50 pce, et plus préférentiellement encore
20 inférieur à 140 pce.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The*
25 *Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode
30 B).

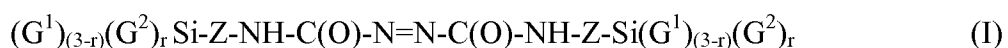
Enfin, l'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge
35 renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. Comme exemples de telles charges organiques, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes
40 WO 2006/069792 et WO 2006/069793.

La charge inorganique renforçante peut être utilisée également associée à une charge renforçante organique, en particulier du noir de carbone, par exemple un noir du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisé dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement des pneumatiques (par exemple noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées, par exemple N660, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouerie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

La quantité de noir de carbone présente dans la charge renforçante totale peut varier dans de larges limites, elle est de préférence inférieure à celle de l'hydroxyde métallique renforçant. Avantageusement, on utilise du noir de carbone en très faible proportion, à un taux préférentiel inférieur à 10 pce. Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante. Bien entendu, la composition de l'invention elle peut être totalement dépourvue de noir de carbone.

Agent de couplage

Le composé azosilane conforme à l'invention, utilisé à titre d'agent de couplage a pour formule :



dans laquelle :

- G^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les cycloalkyles ou les aryles, substitués ou non substitués, ayant de 5 à 18 atomes de carbone, les alcoxyles, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, alkenyloxyles, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, les groupes aryloxy ou aralkyloxy, substitués ou non substitués, ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle (-OH),
- G^2 , identiques ou différents, représentent un groupe monovalent se présentant sous la forme $G^1\text{-(O-(CJ}_2\text{))}_a\text{-O-}$ dans laquelle J représente un hydrogène, un groupe phényle ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbones, b est un nombre

appartenant à l'intervalle 1 à 18 et a est un nombre appartenant à l'intervalle 1 à 6,

- Z représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone,

- r a une valeur moyenne appartenant à l'intervalle 1,3 - 1,7.

5

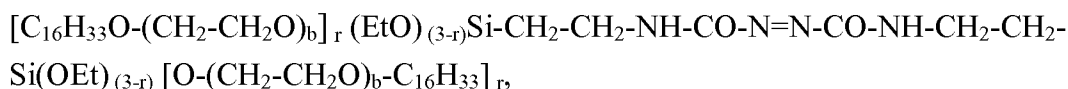
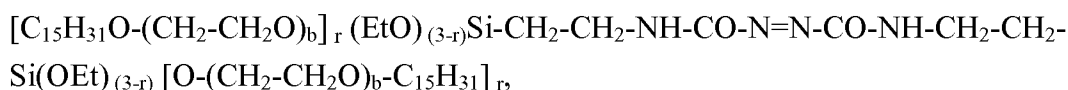
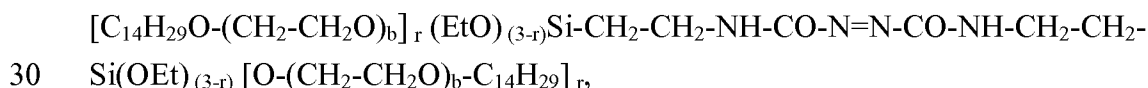
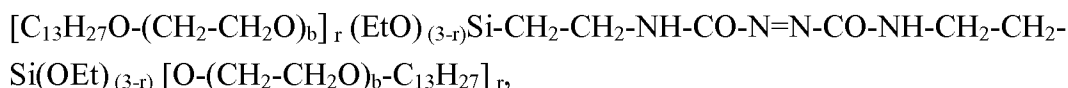
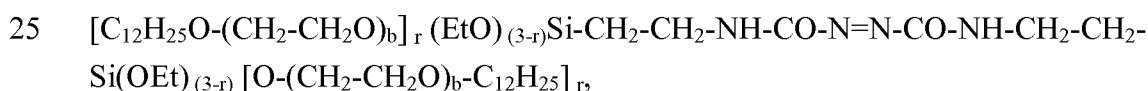
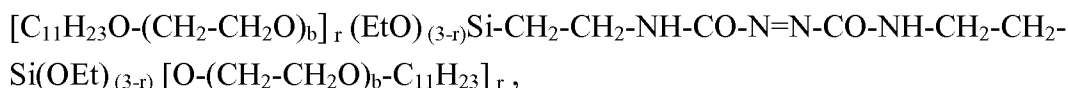
Dans la formule (I) ci-dessus, l'homme du métier comprendra immédiatement que la fonction (notée "X" en introduction de la présente demande) destinée à assurer la liaison avec l'élastomère diénique est assurée par le groupement central azodicarbamide (NH-C(O)-N=N-C(O)-NH), tandis que deux fonctions (notées "Y" en introduction de la présente demande) destinées à assurer la liaison avec la charge inorganique renforçante sont assurée par les groupes silylés qui portent au moins un groupe hydroxyle ou hydrolysable fixé sur leur atome de silicium.

Avantageusement, Z est choisi parmi les alkylènes en C₁-C₁₈ et les arylènes en C₆-C₁₂, de préférence parmi les alkylènes en C₁-C₁₀, plus préférentiellement Z est choisi parmi les alkylènes en C₁-C₄, et encore plus préférentiellement Z est un propylène.

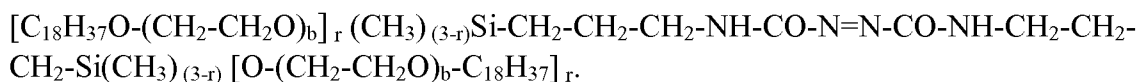
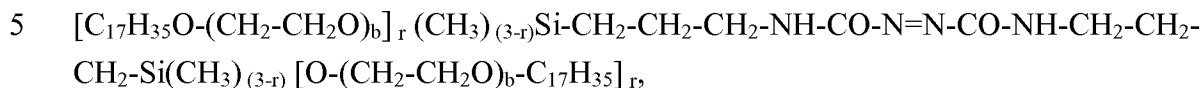
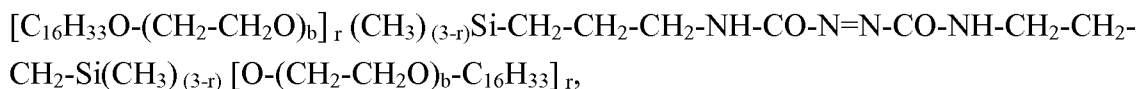
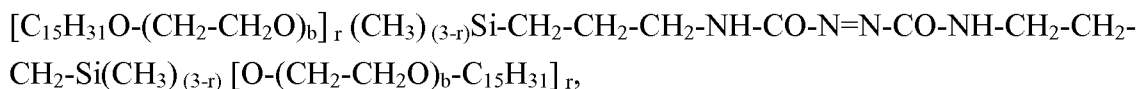
Préférentiellement G² est le groupe C₁₃H₂₇(-O-(CH₂)_a)₅-O-, a est un nombre appartenant à l'intervalle 1 à 6.

20

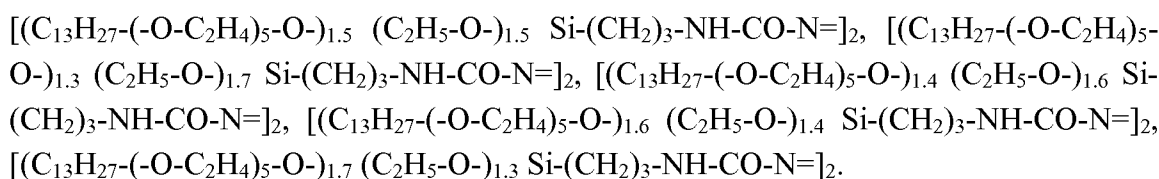
Convienient particulièrement bien à l'invention les agents de couplage de formule (I) suivants:



- $[C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{17}H_{35}]_r$,
 $[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{18}H_{37}]_r$,
 5 $[C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{11}H_{23}]_r$,
 $[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{12}H_{25}]_r$,
 $[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-$
 10 $CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{13}H_{27}]_r$,
 $[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{14}H_{29}]_r$,
 $[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{15}H_{31}]_r$,
 15 $[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{16}H_{33}]_r$,
 $[C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{17}H_{35}]_r$,
 $[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (EtO)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-$
 20 $CH_2-Si(OEt)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{18}H_{37}]_r$,
 $[C_{11}H_{23}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (CH_3)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{11}H_{23}]_r$,
 $[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (CH_3)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{12}H_{25}]_r$,
 25 $[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (CH_3)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{13}H_{27}]_r$,
 $[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_b]_r (CH_3)_{(3-r)}Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_{(3-r)} [O-(CH_2-CH_2O)_b-C_{14}H_{29}]_r$,



10 Et parmi eux, conviennent particulièrement à l'invention, de formule (I)^o:



15 Les composés azosilanes de formule (I)



peuvent être préparés en faisant réagir des composés azodicarboxy de formule générale (II)



avec des aminosilanes de formule générale (III)



où r, G², G¹, Z et D¹ présentent les définitions indiquées ci-dessus et

20 Sub¹ et Sub² sont identiques ou différents et représentent H, alkyle ramifié ou non ramifié en C₁-C₁₈, de préférence en C₃-C₁₂, de préférence éthyle, propyle ou isopropyle, benzyle(-CH₂-C₆H₅) ou alkylpolyéther (CH₂-CH₂-O)_n-Alk ou (CH(CH₃)-CH₂-O)_n-Alk où n vaut 1 à 10, de préférence 1 à 8, plus préférablement 1 à 5 et très préférablement 1 à 3, et Alk représente un groupe alkyl en C₁-C₁₈, un groupe cycloalkyl en C₅-C₁₈ ou un

25 groupe aryl en C₆-C₁₈.

X¹ et X² sont identiques ou différents et représentent O ou NH.

Le composé azodicarboxy de formule générale (II) utilisé comme réactif peut être un mélange de composés azodicarboxy de formule générale (II).

30

L'aminosilane de formule générale (III) utilisé comme réactif peut être un mélange d'aminosilanes de formule générale (III).

Les aminosilanes de formule générale (III) peuvent subir une hydrolyse et une condensation des fonctions alcoxysilane pour former des oligomères contenant du siloxane des aminosilanes de formule générale (III).

5

L'aminosilane de formule générale (III) peut être préparé par transestérification de l'aminosilane $(G^1)_3Si-Z-NH_2$ avec un alkylpolyéther G^2-H dans le rapport molaire souhaité.

10 Le produit du procédé de l'invention peut comprendre plus de 30% en mole, de préférence plus de 50% en mole, plus préférablement plus de 75% en mole, très préférablement plus de 80% en mole, déterminés par ^{13}C RMN, d'azodicarboxamides contenant du silicium de formule générale I.

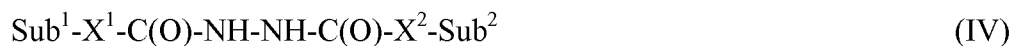
15 Le produit du procédé de l'invention peut comprendre moins de 50% en mole, de préférence moins de 25% en mole, plus préférablement moins de 15% en mole, très préférablement moins de 10% en mole, de constituants secondaires de formule générale (II), déterminés par ^{13}C RMN.

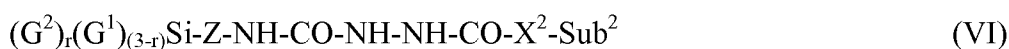
20 Le produit du procédé de l'invention peut comprendre moins de 50% en mole, de préférence moins de 25% en mole, plus préférablement moins de 15% en mole, très préférablement moins de 10% en mole, de constituants secondaires des formules générales (III) et (IV), déterminés par ^{13}C RMN.

25 La quantité, en % en mole relatif, des composés de formule générale (II) dans les produits est déterminée par le rapport des intégrales des atomes C carbonyle dans le spectre ^{13}C RMN des composés de formule générale (II) et (I).

30 Le % en mole relatif de composés de formule (II) = (intégrale de tous les atomes $-(\underline{C=O})$ dans la formule (II))/(intégrale de tous les atomes $-(\underline{C=O})$ dans la formule (II)) + (intégrale de tous les atomes $-(\underline{C=O})$ dans la formule (I))).

Le produit du procédé de l'invention peut comprendre des composés de formule générale (IV), (V), (VI) et (VII)





Les % en mole relatifs des composés des formules générales (III) et (IV) dans les produits sont déterminés par intégration et par le rapport des atomes de C adjacents aux atomes de N ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) dans le spectre ^{13}C RMN par rapport au % en mole des composés de formule générale I des atomes de C adjacents aux atomes de N($-(\text{C}=\text{O})\text{-NH-CH}_2\text{-}$).

Le % en mole relatif de composés de formule (III) = (intégrale de tous les atomes de C de R^1 dans les formule (III) adjacents à N)/(intégrale de tous les atomes de C de R^1 dans les formules (III) adjacents à N) + (intégrale de tous les atomes de C de R^1 dans la formule (I) adjacents à N)).

Le procédé de l'invention peut être effectué dans des solvants ou sans solvant.

Par rapport aux composés de formule générale (II) utilisés, la quantité de solvant peut être située entre 1% en poids et 5000% en poids, de préférence entre 1% en poids et 1000% en poids, plus préférablement entre 50% en poids et 1000% en poids, plus préférablement entre 50% en poids et 500% en poids.

Par rapport aux composés de formule générale (II) utilisés, la quantité de solvant peut être supérieure à 1% en poids, de préférence supérieure à 10% en poids, plus préférablement supérieure à 50% en poids et plus préférablement supérieure à 100% en poids.

Les solvants utilisés peuvent présenter un point d'ébullition de -100°C à 250°C , de préférence de $0\text{-}150^\circ\text{C}$, plus préférablement de $20\text{-}100^\circ\text{C}$.

Les solvants utilisés peuvent être des composés alcooliques ou non alcooliques.

Les solvants utilisés peuvent être des mélanges de composés alcooliques et/ou non alcooliques.

Les solvants non alcooliques peuvent être des solvants contenant halogène ou exempts d'halogène.

Les solvants non alcooliques, contenant halogène peuvent de préférence être CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$, $\text{CHCl}_2\text{-CCl}_3$, $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ ou $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$.

Les solvants non alcooliques, exempts d'halogène utilisés peuvent de préférence être des alcanes, des éthers, des mercaptans, des sulfures de dialkyle ou des alkylphosphanes.

Les solvants non alcooliques, exempts d'halogène utilisés peuvent très préférentiellement être des alcanes ou des mélanges d'alcanes, tels que le pentane, l'hexane, le cyclohexane, l'heptane ou l'octane.

Les solvants alcooliques utilisés peuvent être des alcools à chaîne linéaire, cycliques ou ramifiés.

Les alcools utilisés peuvent également être des mélanges d'alcools.

De manière particulièrement préférée, il est possible d'utiliser des alcools qui correspondent aux substituants alcoxy respectifs sur le silicium dans les composés des formules (III).

De manière très particulièrement préférée, on peut utiliser le méthanol, l'éthanol, le cyclohexanol, le n-butanol, le tert-butanol ou l'isopropanol.

La réaction peut être effectuée de préférence à l'abri de l'air et de l'eau.

La réaction peut être effectuée sous une atmosphère de gaz inerte, par exemple sous argon ou sous azote, de préférence sous azote.

Le procédé de l'invention peut être effectué à pression atmosphérique, à pression élevée ou à pression réduite.

La pression atmosphérique et la pression réduite sont préférées.

Une pression élevée peut être une pression de 1,1 bar à 100 bars, de préférence de 1,5 bar à 50 bars, plus préférentiellement de 2 bars à 20 bars et très préférentiellement de 2 à 10 bars.

Une pression réduite peut être une pression de 1 mbar à 1000 mbars, de préférence de 1 mbar à 500 mbars, plus préférentiellement de 1 mbar à 250 mbars, très préférentiellement de 5 mbars à 100 mbars.

Le procédé de l'invention peut être effectué à des températures entre -100°C et +200°C, de préférence entre -25 et 150°C, plus préférentiellement entre -10°C et 100°C, très préférentiellement entre -10 et 50°C.

Pour le procédé de l'invention, les substances de formule générale (II) peuvent être dosées dans les substances de formule générale (III).

Pour le procédé de l'invention, les substances de formule générale (III) peuvent être dosées dans les substances de formule générale (II).

Pour le procédé de l'invention, des stabilisants peuvent être ajoutés avant, pendant ou après la réaction.

Des mélanges de stabilisants peuvent être ajoutés.

Les stabilisants peuvent inhiber ou retarder la décomposition induite thermiquement de composés azo.

Les stabilisants peuvent être des pièges des radicaux.

Les stabilisants peuvent être des agents chélatants.

Les stabilisants peuvent inhiber ou retarder la décomposition induite par la lumière de composés azo.

Les stabilisants peuvent être des stabilisants UV.

Les stabilisants peuvent inhiber ou retarder les réactions d'oxydation.

Les stabilisants peuvent être des composés anioniques ou cationiques.

Les stabilisants peuvent comprendre des hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre,
5 l'azote ou le phosphore.

Les stabilisants peuvent être des acides carboxyliques, de préférence des acides dicarboxyliques ou tricarboxyliques. On préfère l'acide trimellitique (CAS 528-44-9), l'acide pyromellitique (CAS 89-05-4), l'acide phtalique, l'acide nitrilotriacétique (CAS 139-13-9), l'acide alpha-hydroxysuccinique (CAS 6915-15-7), l'acide adipique, l'acide
10 fumarique et l'acide maléique.

Les stabilisants peuvent être des anhydrides carboxyliques, de préférence des anhydrides carboxyliques cycliques. On préfère en particulier l'anhydride trimellitique (TMSA, CAS 552-30-7)), le dianhydride pyromellitique (CAS 89-32-7), la tétrahydro-2,5-furannedione (CAS 108-30-5), l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique.

15 Les stabilisants peuvent être des alcools, de préférence des diols ou des triols. On préfère l'hydroquinone, la diéthanolamine et la triéthanolamine.

Les stabilisants peuvent être le benzotriazole (CAS 95-14-7) et des dérivés correspondants. On préfère le toluyltriazole (CAS 29385-43-1), le 5-butylbenzotriazole (CAS 3663-24-9), le 1-(hydroxyméthyl)benzotriazole (CAS 28539-02-8).

20 Les dérivés de benzotriazole peuvent correspondre aux dérivés spécifiés dans les documents US 5 441 563, US 5 548 003 et FR 2722205.

Les stabilisants peuvent être des benzimidazoles et des dérivés correspondants. On préfère le 1-hydroxyméthylbenzimidazole (CAS 19541-99-2), CAS 13786-58-8, CAS
25 18249-94-0 et CAS 81247-25-8.

Les stabilisants pour les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être des substances qui sont classiques et connues comme accélérateurs et activateurs dans
l'industrie du caoutchouc.

30

Les stabilisants peuvent être des thiocarbamides.

Les stabilisants peuvent de préférence être le 2-mercaptobenzothiazole, le disulfure de dibenzothiazyle, le 2-(morpholinothio)benzothiazole, le diisopropylbenzothiazylsulfénamide, le N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide,
35 le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide, le N-tert-butyl-2-benzothiazylsulfénamide, le morpholinure de benzothiazyl-2-sulfène, le N-dicyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide, le monosulfure de tétraméthylthiuram, le disulfure de tétraméthylthiuram, le disulfure de tétraéthylthiuram, le disulfure de

tétrabutylthiuram, le disulfure de tétrabenzylthiuram, le disulfure de tétraisobutylthiuram, le disulfure de N,N'-diméthyl-N,N'-diphénylthiuram, le disulfure de dipentaméthylènthiuram et le tétrasulfure/hexasulfure de dipentaméthylènthiuram.

- 5 Pour le procédé de l'invention, on peut utiliser 0,001 à 100% en poids, de préférence 0,01 à 50% en poids, plus préférablement 0,01 à 10% en poids, très préférablement 0,1 à 5% en poids, de stabilisants, sur base de la masse des substances de formule générale (II) utilisées.
- 10 Pour le procédé de l'invention, on peut utiliser plus de 0,001% en poids, de préférence plus de 0,01% en poids, plus préférablement plus de 0,1% en poids, très préférablement plus de 1% en poids, de stabilisants, sur base de la masse des substances de formule générale (II) utilisées.
- 15 Pour le procédé de l'invention, on peut utiliser moins de 100% en poids, de préférence moins de 25% en poids, plus préférablement moins de 10% en poids, très préférablement moins de 1% en poids, de stabilisants, sur base de la masse des substances de formule générale (II) utilisées.
- 20 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comprend un deuxième agent de couplage utilisé en coupage avec le composé azosilane de formule (I).

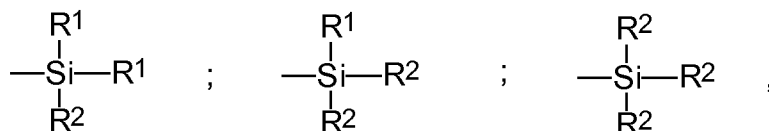
Pour ce deuxième agent de couplage conviennent particulièrement les composés silanes sulfurés répondant à la formule (II):



dans laquelle:

- x est un nombre décimal allant de 2 à 8, de préférence de 2 à 5 ;
- 30 - Z^1 et Z^2 , identique ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- Y^1 et Y^2 , identique ou différents, répondent chacun à l'une des formules ci-après:

35



dans lesquelles :

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , cycloalkyle en C_5 - C_{18} ou aryle en C_6 - C_{18} ;
- 5 - les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe hydroxyle, alkoxy en C_1 - C_{18} ou cycloalkoxy en C_5 - C_{18} .

De préférence, Z^1 et Z^2 sont choisis dans le groupe constitué par les alkylènes en C_1 - C_{10} ,
10 de préférence en C_1 - C_4 , et plus préférentiellement Z^1 et Z^2 représentent le propylène.

Selon une variante de réalisation de l'invention, les radicaux R^1 sont choisis parmi les alkyles en C_1 - C_4 , de préférence représentent le méthyle.

15 Selon une autre variante de réalisation de l'invention, les radicaux R^2 sont choisis dans le groupe constitué par l'hydroxyle et les alkoxy en C_1 - C_4 , de préférence dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy et éthoxy.

Préférentiellement le taux global d'agent de couplage est compris entre 2 et 30 pce.
20

Additifs divers

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions
25 d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits
30 par exemple 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.

35 De préférence, ces compositions comportent, à titre d'agent plastifiant préférentiel non aromatique ou très faiblement aromatique, au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les huiles naphéniques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les esters (en particulier trioléates) de glycérol, les résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute T_g de préférence supérieure à 30°C , et les mélanges de tels composés.

- Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement (comportant par exemple la seule fonction Y) de la charge inorganique renforçante 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 inorganique dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des esters, des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.
- A la charge renforçante précédemment décrite, c'est-à-dire la charge inorganique renforçante plus du noir de carbone le cas échéant, peuvent être également ajoutés, en fonction de l'application visée, des charges inertes (i.e., non renforçantes) telles que particules d'argile, bentonite, talc, craie, kaolin, utilisables par exemple dans des flancs ou des bandes de roulement de pneumatique colorés.

20

Système de réticulation

- Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

35

- Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.
- On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en

40

abrégé "MBTS"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC"), 1-phényl-2,4-dithiobiuret ("DTB"), dibutylphosphorodithioate de zinc ("ZBPD"), 2-éthylhexylphosphorodithioate de zinc ("ZDT/S"), disulfure de bis O,O-di(2-éthylhexyl)-thiophosphonyl ("DAPD"), dibutylthiourée ("DBTU"), isopropyl-xanthate de zinc ("ZIX"), le dialkyl dithiophosphate de zinc, le dialkyl dithiophosphate de cuivre, les polysulfures de dialkyl thiophosphoryl, les dérivés dialkyl dithiophosphoryl, les dérivés dialkyl dithiophosphoryl (tels que les sels de zinc, de cobalt, les polysulfides...) et les mélanges de ces composés.

Fabrication des compositions de caoutchouc

Les compositions de caoutchouc de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, tous les constituants de base des compositions de l'invention, à l'exception du système de vulcanisation, à savoir la charge inorganique renforçante, l'agent de couplage de formule (I) et le noir de carbone sont incorporés de manière intime, par malaxage, à l'élastomère diénique au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence comprise entre 145°C et 185°C.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du

mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

5

L'incorporation de l'agent de recouvrement, le cas échéant, peut être réalisée en totalité pendant la phase non-productive (i.e., dans le mélangeur interne), en même temps que la charge inorganique, ou bien en totalité pendant la phase productive (au mélangeur externe), ou encore fractionnée sur les deux phases successives.

10

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique pour véhicule tourisme.

15

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

20

L'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation). Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

25

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

30

Synthèse de l'azosilane A non conforme à l'invention

L'azosilane A non conforme à l'invention a pour formule :

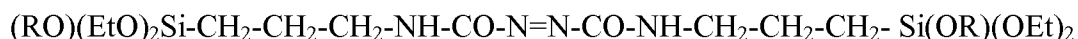
35 $(EtO)(RO)_2Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-N=N-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OEt)(OR)_2$, avec Et=éthyle et $R=C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_5$,

Cet azosilane correspondrait à la formule (I) de l'invention à l'exception de la valeur de r qui est ici égale à 1.

- Sous atmosphère d'argon, une trans-estérification de 100 g de 3-aminopropyl(triéthoxysilane) (451 mmol) est réalisée à 130°C avec le poly(oxyéthylène) d'isotridécanol (903 mmol). L'éthanol formé (903 mmol) est distillé sous vide (400 mbar abs). Le silane résiduel est alors dissous dans du n-pentane et refroidi à 0 °C. Une acylation est alors conduite sous agitation avec du DIAD (Diisopropylazodicarboxylate; ratio molaire 1:2 DIAD/silane) tout en maintenant la solution sous agitation et la température entre -5°C et 5°C. Ensuite, la solution est agitée pendant 30 min à 0°C puis à température ambiante pendant 180 min. Le pentane et l'isopropanol sont ensuite évaporés à l'évaporateur rotatif sous vide (jusqu'à 6 mbar abs).
- L'azosilane est obtenu avec un rendement supérieur à 99% e présente sous forme d'un liquide visqueux rouge lumineux avec une pureté de l'azosilane supérieure à 85 mol% (RMN).

15 Synthèse de l'azosilane B non conforme à l'invention

L'azosilane B non conforme à l'invention a pour formule :



avec Et=éthyle et R=C₁₃H₂₇(OCH₂CH₂)₅.

- 20 Cet azosilane correspondrait à la formule (I) de l'invention à l'exception de la valeur de r qui est ici égale à 2.

- Le composé azosilane B est synthétisé d'une façon identique à celle de l'azosilane A décrit dans le paragraphe précédent à l'exception pour la trans-estérification de la quantité de poly(oxyéthylène) d'isotridecanol utilisée qui est divisée par deux par rapport à la synthèse précédemment décrite.

Synthèse des composés conformes à l'invention

- 30 Les composés (C₁₃H₂₇(-O-CH₂-CH₂)₅-O)_r(EtO)_{3-r} Si-(CH₂)₃-NH₂ sont préparés par transestérification de (EtO)₃ Si-(CH₂)₃-NH₂ avec du C₁₃H₂₇(-O-CH₂-CH₂)₅-OH par analogie à la description dans les documents EP 0085831 ou DE 3203688 et EP 1683801, sans besoin absolu d'un catalyseur.

- Les matières premières utilisées pour les exemples sont les suivantes : azodicarboxylate de diisopropyle de Novasep, 3-aminopropyl(triéthoxysilane) d'Evonik Industries AG, Marlosol TA 3050 (isotridécanol éthoxylé) de Sasol.

Le pentane de VWR est utilisé comme solvant.

Synthèse de l'azosilane C conforme à l'invention

- 5 Préparation de $[(C_{13}H_{27}(-O-CH_2-CH_2)_5-O-)_{1,3} (EtO)_{1,7} Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=]_2$
 Dans un flacon, sous une atmosphère d'argon, on introduit du
 $[(C_{13}H_{27}(-O-CH_2-CH_2)_5-O-)_{1,3} (EtO)_{1,7} Si-(CH_2)_3-NH_2$ (246 g) dans du pentane (300 ml)
 à 0°C et on agite. On ajoute goutte à goutte à ce mélange, en 15 minutes, de
 l'azodicarboxylate de diisopropyle (35,1 g) à 5 jusqu'à +8°C. Le bain de refroidissement
 10 est ensuite enlevé et la solution est agitée pendant 180 minutes pendant lesquelles le
 mélange se réchauffe à température ambiante. Tous les constituants volatils (pentane,
 isopropanol) sont ensuite enlevés sous une pression qui descend jusqu'à 0,2 mbar. Le
 produit est isolé sous forme d'une huile claire, rouge (262 g).
- 15 Le procédé indiqué ci-dessus produit $P\%(SiO_2) = 8,0\%$ et donc un r calculé = 1,3.

Synthèse de l'azosilane D conforme à l'invention

- Préparation de $[(C_{13}H_{27}(-O-CH_2-CH_2)_5-O-)_{1,5} (EtO)_{1,5} Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=]_2$
 20 Dans un flacon, sous une atmosphère d'argon, on introduit du
 $[(C_{13}H_{27}(-O-CH_2-CH_2)_5-O-)_{1,5} (EtO)_{1,5} Si-(CH_2)_3-NH_2$ (276 g) dans du pentane (300 ml)
 à 0°C et on agite. On ajoute goutte à goutte à ce mélange, en 10 minutes, de
 l'azodicarboxylate de diisopropyle (35,9 g) à -5 jusqu'à +5°C. Le bain de refroidissement
 est ensuite enlevé et la solution est agitée pendant 180 minutes pendant lesquelles le
 25 mélange se réchauffe à température ambiante. Tous les constituants volatils (pentane,
 isopropanol) sont ensuite enlevés sous une pression qui descend jusqu'à 0,2 mbar. Le
 produit est isolé sous forme d'une huile claire, rouge (291 g).

- Le procédé indiqué ci-dessus produit $P\%(SiO_2) = 7,3\%$ et donc un r calculé = 1,5.
- 30

Synthèse de l'azosilane E conforme à l'invention

- Préparation de $[(C_{13}H_{27}(-O-CH_2-CH_2)_5-O-)_{1,7} (EtO)_{1,3} Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=]_2$
 Dans un flacon, sous une atmosphère d'argon, on introduit du
 35 $[(C_{13}H_{27}(-O-CH_2-CH_2)_5-O-)_{1,7} (EtO)_{1,3} Si-(CH_2)_3-NH_2$ (305 g) dans du pentane (300 ml)
 à 0°C et on agite. On ajoute goutte à goutte à ce mélange, en 15 minutes, de
 l'azodicarboxylate de diisopropyle (40,0 g) à -5 jusqu'à +5°C. Le bain de refroidissement
 est ensuite enlevé et la solution est agitée pendant 180 minutes pendant lesquelles le
 mélange se réchauffe à température ambiante. Tous les constituants volatils (pentane,

isopropanol) sont ensuite enlevés sous une pression qui descend jusqu'à 0,2 mbar. Le produit est isolé sous forme d'une huile claire, rouge (263 g).

Le procédé indiqué ci-dessus produit $P\%(\text{SiO}_2) = 6,6\%$ et donc un r calculé = 1,7.

5

Préparation des compositions de caoutchouc

- On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, l'élastomère diénique, la silice complétée par une faible quantité de noir de carbone, l'agent de couplage puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute l'agent de recouvrement (lorsque ce dernier est présent) et le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 50°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min
- Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit sous la forme de profilés utilisables directement, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier comme bandes de roulement de pneumatiques.

25

Essai

- Cet essai a pour but de démontrer les propriétés améliorées de compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneumatiques ayant de la silice à titre de charge renforçante conformes à l'invention comportant un nouvel agent de couplage comparées à des compositions témoins utilisant un agent de couplage tels que décrits dans les demandes de brevet WO2012130884 et WO2012130885 de l'art antérieur.

30

- On prépare pour cela quatre compositions à base d'un élastomère diénique (caoutchouc naturel, NR) renforcées d'une silice hautement dispersible (HDS), ces compositions différant essentiellement par les caractéristiques techniques qui suivent :

35

- la composition C1 est une composition témoin non conforme à l'invention, comprenant un azosilane A à titre d'agent de couplage,

- la composition C2 est une autre composition témoin, non conforme à l'invention comprenant un azosilane B à titre d'agent de couplage,
- la composition C3 est une composition conforme à l'invention comprenant l'azosilane C à titre d'agent de couplage,
- 5 - la composition C4 est une composition conforme à l'invention comprenant l'azosilane D à titre d'agent de couplage,
- la composition C5 est une composition conforme à l'invention comprenant l'azosilane E à titre d'agent de couplage.

10 Toutes ces compositions présentent un taux isomolaire par rapport à la quantité d'agent de couplage en terme de groupe fonctionnel assurant la liaison à la charge inorganique (taux isomolaire en silicium),

15 Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce ou parties en poids pour cent parties d'élastomère) ainsi que leurs propriétés après cuisson (environ 25 min à 150°C).

20 Le tableau 2 montre que les compositions C4, C5 et C6 conformes à l'invention, comportant à titre d'agent de couplage un coupage d'agent de couplage de formule (I) respectivement les agents de couplage C, D et E, présentent toutes, comparées aux deux compositions témoins C1 et C2:

- des propriétés significativement améliorées concernant le renforcement de la composition (MA300/MA100),
- des propriétés sensiblement identiques concernant l'hystérèse (valeurs de $\tan(\delta)_{\max}$ nettement diminuée),
- 25 - et des propriétés à la rupture très significativement améliorées.

On notera de plus, que les compositions C1 et C2 de l'art antérieur avaient elles-mêmes étaient identifiées comme permettant l'obtention de compositions ayant des propriétés de renforcement et d'hystérèse améliorées par rapport à celles obtenus pour des compositions incluant à titre d'agent de couplage des agents utilisés classiquement (type
30 TESTP) dans les compositions pour bande de roulement de pneumatique.

Tableau 1

Composition N°	C1	C2	C3	C4	C5
NR (1)	100	100	100	100	100
Silice (2)	55	55	55	55	55
agent de couplage A	13	-	-	-	-
agent de couplage B	-	20,6	-	-	-
agent de couplage C	-	-	15,3	-	-
agent de couplage D	-	-	-	16,8	-
agent de couplage E	-	-	-	-	18,3
noir de carbone (3)	3	3	3	3	3
paraffine	1	1	1	1	1
anti-oxydant (4)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ (5)	1	1	1	1	1
ZnO (6)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
acide stéarique (7)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
soufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
accélérateur (8)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8

- 5 (1) Caoutchouc naturel ;
 (2) silice "Ultrasil 7000" commercialisée par la société Evonik;
 (3) N234 (société Evonik) ;
 (4) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys) ;
 10 (5) TMQ
 (6) oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore)
 (7) Acide stéarique ("Pristerene 4931" - société Uniqema) ;
 (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

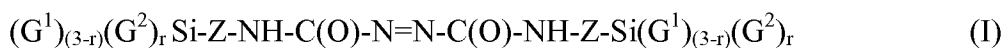
15

Tableau 2

Composition N°	C1	C2	C3	C4	C5
<i>Propriétés après cuisson</i>					
Allongement rupture (%) 60°C	464	444	495	497	477
MA300 / MA100 60°C	1,77	1,81	1,88	1,89	1,84
tan(δ) _{max} 60°C	0,073	0,071	0,074	0,075	0,073

REVENDICATIONS

- 1) Composition de caoutchouc pour pneumatique à base d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique à titre de charge renforçante, un agent de couplage
 5 assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère diénique, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un composé azosilane de formule (I) suivante :



10

dans laquelle :

- G^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, substitués ou non
 15 substitués, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les cycloalkyles ou les aryles, substitués ou non substitués, ayant de 5 à 18 atomes de carbone, les alcoxyes, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, alkenyloxyes, substitués ou non substitués, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, les groupes aryloxy ou aralkyloxy, substitués ou non substitués, ayant de
 20 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle (-OH),
 - G^2 , identiques ou différents, représentent un groupe monovalent se présentant sous la forme $G^1\text{-(O-(CJ}_2\text{))}_a\text{-O-}$ dans laquelle J représente un hydrogène, un groupe phényle ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbones, b est un nombre appartenant à l'intervalle 1 à 18 et a est un nombre appartenant à l'intervalle 1 à
 25 6,
 - Z représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone,
 - r a une valeur moyenne appartenant à l'intervalle 1,3 - 1,7.

- 2) Composition selon la revendication 1, dans laquelle Z est choisi parmi les alkylènes en $C_1\text{-}C_{18}$ et les arylènes en $C_6\text{-}C_{12}$.
 30

- 3) Composition selon la revendication 2, dans laquelle Z est choisi parmi les alkylènes en $C_1\text{-}C_{10}$, et de préférence Z est choisi parmi les alkylènes en $C_1\text{-}C_4$.

- 35 4) Composition selon la revendication 3, dans laquelle Z est un propylène.

- 5) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle G^2 est le groupe $C_{13}H_{27}\text{-(O-(CH}_2\text{))}_5\text{-O-}$.

6) Composition selon les revendications 4 et 5, dans laquelle le composé azosilane de formule (I) est choisi parmi les composés suivants :

5 [(C₁₃H₂₇-(-O-C₂H₄)₅-O-)_{1.5} (C₂H₅-O-)_{1.5} Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=]₂, [(C₁₃H₂₇-(-O-C₂H₄)₅-O-)_{1.3} (C₂H₅-O-)_{1.7} Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=]₂, [(C₁₃H₂₇-(-O-C₂H₄)₅-O-)_{1.4} (C₂H₅-O-)_{1.6} Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=]₂, [(C₁₃H₂₇-(-O-C₂H₄)₅-O-)_{1.6} (C₂H₅-O-)_{1.4} Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=]₂, [(C₁₃H₂₇-(-O-C₂H₄)₅-O-)_{1.7} (C₂H₅-O-)_{1.3} Si-(CH₂)₃-NH-CO-N=]₂.

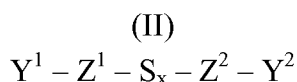
7) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

8) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge inorganique renforçante est une charge siliceuse ou alumineuse, de préférence de la silice.

9) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité de charge inorganique renforçante est supérieure à 50 pce, de préférence inférieure à 140 pce.

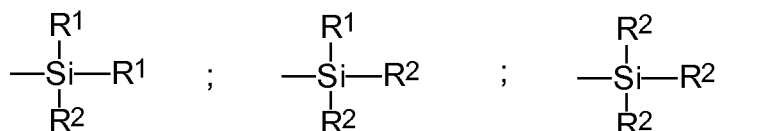
10) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, qui comprend un deuxième agent de couplage.

11) Composition selon la revendication 10, dans laquelle le deuxième agent de couplage est constitué par un composé silane sulfuré répondant à la formule (II):



dans laquelle:

- x est un nombre de 2 à 8, de préférence de 2 à 5 ;
- Z¹ et Z², identique ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- Y¹ et Y², identique ou différents, répondent chacun à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles :

- 5 - les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} ;
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe hydroxyle, alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} .

10

- 12) Composition de caoutchouc selon la revendication 11, dans laquelle Z^1 et Z^2 représentant le propylène, les radicaux R^1 étant choisis parmi les alkyles en C_1-C_4 , de préférence représentant le méthyle et les radicaux R^2 étant choisis dans le groupe constitué par l'hydroxyle et les alkoxy en C_1-C_4 , de préférence dans le groupe
- 15 constitué par hydroxyle, méthoxy et éthoxy.

13) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux global d'agent de couplage est compris entre 2 et 30 pce.

- 20 14) Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend un agent de recouvrement choisi dans le groupe constitué par les silanes hydroxylés ou hydrolysables, les polyols, les polyéthers, les esters, les amines, les polysiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, et les mélanges de tels composés.

- 25 15) Composition selon la revendication 14, dans laquelle l'agent de recouvrement est une huile α,ω -(dihydroxy)-polyorganosiloxane.

- 16) Pneumatique ou produit semi-fini comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

30

17) Bande de roulement de pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/053515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/5455 B60C1/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K B60C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/130885 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; DARNAUD CHRISTELLE [FR];) 4 October 2012 (2012-10-04) -----	1-17
A	US 2012/251751 A1 (BLUME ANKE [DE] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04) -----	1-17
A	US 2011/287205 A1 (KLOCKMANN OLIVER [DE] ET AL) 24 November 2011 (2011-11-24) -----	1-17



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 application or patent 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

6 March 2017

Date of mailing of the international search report

17/03/2017

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

Lohner, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053515

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2012130885	A1	04-10-2012	CN 103476848 A	25-12-2013
			CN 105504370 A	20-04-2016
			EP 2694582 A1	12-02-2014
			FR 2973385 A1	05-10-2012
			JP 5974076 B2	23-08-2016
			JP 2014515050 A	26-06-2014
			US 2014228479 A1	14-08-2014
			WO 2012130885 A1	04-10-2012

US 2012251751	A1	04-10-2012	BR 102012006916 A2	23-07-2013
			CA 2772769 A1	01-10-2012
			CN 102731915 A	17-10-2012
			EP 2508559 A1	10-10-2012
			ES 2444782 T3	26-02-2014
			JP 2012214758 A	08-11-2012
			KR 20120113295 A	12-10-2012
			PT 2508559 E	12-02-2014
			RU 2012112237 A	10-10-2013
			SI 2508559 T1	31-03-2014
			TW 201245448 A	16-11-2012
			TW 201302888 A	16-01-2013
			UA 113382 C2	25-01-2017
			US 2012251751 A1	04-10-2012
			ZA 201202267 B	27-12-2012

US 2011287205	A1	24-11-2011	AT 373006 T	15-09-2007
			AT 399172 T	15-07-2008
			AU 2006200255 A1	03-08-2006
			BR PI0601311 A	19-09-2006
			CA 2533334 A1	20-07-2006
			DE 102005057801 A1	03-08-2006
			EP 1683801 A2	26-07-2006
			EP 1803726 A1	04-07-2007
			ES 2293619 T3	16-03-2008
			IL 173184 A	30-11-2010
			JP 4921799 B2	25-04-2012
			JP 2006249069 A	21-09-2006
			KR 20060084812 A	25-07-2006
			MY 138113 A	30-04-2009
			PT 1683801 E	28-11-2007
			TW I395780 B	11-05-2013
			US 2006161015 A1	20-07-2006
			US 2011287205 A1	24-11-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053515

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08K5/5455 B60C1/00
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08K B60C C07F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2012/130885 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; DARNAUD CHRISTELLE [FR];) 4 octobre 2012 (2012-10-04) -----	1-17
A	US 2012/251751 A1 (BLUME ANKE [DE] ET AL) 4 octobre 2012 (2012-10-04) -----	1-17
A	US 2011/287205 A1 (KLOCKMANN OLIVER [DE] ET AL) 24 novembre 2011 (2011-11-24) -----	1-17



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

6 mars 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/03/2017

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

Lohner, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053515

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012130885	A1	04-10-2012	CN 103476848 A	25-12-2013
			CN 105504370 A	20-04-2016
			EP 2694582 A1	12-02-2014
			FR 2973385 A1	05-10-2012
			JP 5974076 B2	23-08-2016
			JP 2014515050 A	26-06-2014
			US 2014228479 A1	14-08-2014
			WO 2012130885 A1	04-10-2012

US 2012251751	A1	04-10-2012	BR 102012006916 A2	23-07-2013
			CA 2772769 A1	01-10-2012
			CN 102731915 A	17-10-2012
			EP 2508559 A1	10-10-2012
			ES 2444782 T3	26-02-2014
			JP 2012214758 A	08-11-2012
			KR 20120113295 A	12-10-2012
			PT 2508559 E	12-02-2014
			RU 2012112237 A	10-10-2013
			SI 2508559 T1	31-03-2014
			TW 201245448 A	16-11-2012
			TW 201302888 A	16-01-2013
			UA 113382 C2	25-01-2017
			US 2012251751 A1	04-10-2012
			ZA 201202267 B	27-12-2012

US 2011287205	A1	24-11-2011	AT 373006 T	15-09-2007
			AT 399172 T	15-07-2008
			AU 2006200255 A1	03-08-2006
			BR PI0601311 A	19-09-2006
			CA 2533334 A1	20-07-2006
			DE 102005057801 A1	03-08-2006
			EP 1683801 A2	26-07-2006
			EP 1803726 A1	04-07-2007
			ES 2293619 T3	16-03-2008
			IL 173184 A	30-11-2010
			JP 4921799 B2	25-04-2012
			JP 2006249069 A	21-09-2006
			KR 20060084812 A	25-07-2006
			MY 138113 A	30-04-2009
			PT 1683801 E	28-11-2007
			TW I395780 B	11-05-2013
			US 2006161015 A1	20-07-2006
			US 2011287205 A1	24-11-2011
