

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 940 294

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

08 58988

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 4/58** (2006.01), C 08 F 297/04, 295/00, 290/04,
C 08 L 19/00, 51/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.12.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.06.10 Bulletin 10/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE
MICHELIN Société anonyme — FR et MICHELIN
RECHERCHE ET TECHNIQUE SA — CH.

⑦2 Inventeur(s) : MARECHAL JEAN MARC.

⑦3 Titulaire(s) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHE-
LIN Société anonyme, MICHELIN RECHERCHE ET
TECHNIQUE SA.

⑦4 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES
MICHELIN.

⑤4 **NOUVEAU SYSTEME D'AMORCAGE POUR POLYMERISATION ANIONIQUE DE DIENES CONJUGUES,
PROCEDE DE PREPARATION D'ELASTOMERES DIENIQUES.**

⑤7 La présente invention est relative à un nouveau système d'amorçage pour la préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé en extrémité de chaîne par un groupe amine par polymérisation anionique. Le nouveau système d'amorçage comprend un composé organolithien et un amidure d'étain.

L'invention concerne également des procédés de préparation d'élastomères modifiés comportant en extrémité de chaîne un groupe amine. Ces élastomères modifiés s'avèrent particulièrement intéressants en composition de caoutchouc renforcée pour pneumatique car ils confèrent des propriétés dynamiques et mécaniques améliorées à l'état vulcanisé.

FR 2 940 294 - A1



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

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

La réduction de l'hystérèse des mélanges est un objectif permanent qui doit toutefois se faire en conservant l'aptitude à la mise en oeuvre des mélanges.

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

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

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

La synthèse de ce type d'élastomère à double fonctionnalité requiert dans un premier temps la formation d'une chaîne polymère vivante possédant une fonction amine en extrémité de chaîne. Cette fonction est introduite par un amorçage réalisé à l'aide d'une espèce fonctionnelle aminée.

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

L'initiation à l'aide de composés possédant une fonction amine-lithium appelés NLi ou N-Met (avec Met désignant un métal alcalin), non solubles dans un solvant aliphatique hydrocarboné est décrite dans US 2,849,432, US 3,935,177, JP 59038209, EP 0 451 603. Les amorceurs décrits sont de type comprenant une dialkylamine R_1R_2N ou une cycloalkylamine R_3N (R_3 ainsi que $R_1 R_2$ groupe alkylène dont la chaîne principale contient un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6). Ils sont connus pour ne pas être solubles dans des solvants aliphatiques hydrocarboné. L'espèce NLi est formée dans un premier temps par la réaction d'un alkyllithien sur l'amine secondaire.

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

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

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

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

L'initiation par une espèce générée par la réaction d'un diamidure d'étain (II) avec un alkyllithien (ou un amidure de lithium) est décrite dans US 5,463,003 et US 5,463,004. Le diamidure d'étain est synthétisé par la réaction d'un amidure de lithium sur du $SnCl_2$ en présence d'un agent polaire. La polymérisation est ensuite initiée de deux manières soit par le produit d'addition d'un alkyllithien et de ce diamidure d'étain soit directement par le complexe formé de ce diamidure d'étain et d'un amidure de lithium. Les auteurs indiquent que la polymérisation a lieu par insertion des unités monomères entre la liaison amine-étain ou carbone-étain. En cours de polymérisation l'élastomère est de type $(R_2N-SBR-)_2Sn-(R'-$

SBR)-Li. Il contient à la fois des fonctions amines et étain. Selon ces auteurs, l'addition du diamidure d'étain sur une chaîne polymère vivante ne conduit pas à la désactiver.

L'initiation par un complexe magnésien utilisé comme agent de transfert est décrite dans EP 0 747 405. Ce brevet revendique l'utilisation d'un composé de type $(RN)_xMgR'_{3-x}Li$ avec R désignant un alkyle cyclique et R' un groupe alkyle. Les auteurs indiquent que la polymérisation a lieu par insertion des unités monomères entre la liaison amine-magnésium ou carbone-magnésium. En cours de polymérisation, l'élastomère, un SBR par exemple, initié par $(RN)_2MgR'Li$, est de type $(RN-SBR-)_2Mg-(R'-SBR)-Li$. Le diamidure magnésien est généré par réaction d'un dialkylmagnésien avec deux équivalents d'amine secondaire. Le complexe est formé par la réaction d'addition du diamidure magnésien et d'un alkyllithien ou d'un amidure de lithium.

L'initiation par des composés de type R-N-R'-Li avec R de type alkylène (valence de l'azote) cyclique ou $R_1R_2N-R'-Li$ avec R_1 et R_2 de type alkyle, aryle est décrite dans EP 0 316 255, EP 0 551 628, EP 0 553 467, WO 96/18657, EP 0 693 500, EP 0 693 505, EP 0 725 085, EP 0 736 550, EP 0 736 551, EP 0 850 941, EP 0 850 942, EP 0 850 958, EP 0 894 800, US 6,184,338, GB 2368845. Ces documents décrivent chacun des groupements R' de différentes natures. Selon les auteurs de ces documents, les amorceurs sont solubles dans les solvants aliphatiques hydrocarbonés.

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

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

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

amélioration des propriétés hystérétiques est particulièrement propice à une utilisation de telles compositions pour la fabrication de pneumatiques.

Ainsi un premier objet de l'invention est un nouveau système d'amorçage pour la préparation d'élastomères diéniques vivants fonctionnalisés par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organolithien et un amidure d'étain
5 tétravalent. Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'un élastomère diénique vivant fonctionnalisé par un groupement amine en extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué par réaction avec un système d'amorçage comprenant un composé organolithien et un
10 amidure d'étain.

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

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

L'invention a donc pour objet un nouveau système d'amorçage pour la préparation d'élastomères diéniques vivants fonctionnalisés par un groupement amine en extrémité de
25 chaîne, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organolithien et un amidure d'étain.

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

Des composés préférentiels sont les organolithiens aliphatiques. Parmi ceux-ci des composés représentatifs sont l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium.
30

Par amidure d'étain, on entend selon l'invention un composé répondant à la formule $\text{Sn}(\text{NR}_1\text{R}_2)_a(\text{NR}_3)_b(\text{R}_4)_c$, dans laquelle R_1 et R_2 désignent un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbones, R_3 un radical alkyle cyclique, ramifié ou non, contenant de 3 à 16 atomes de carbones, R_4 un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de

1 à 20 atomes de carbones, et a, b et c sont des entiers compris entre 0 et 4 sous réserve que $a+b+c=4$ et $a+b \geq 1$.

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

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

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

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

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

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

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

A ce titre conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4

supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C 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 85%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre 0°C et -50°C, de préférence entre -25°C et -50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% 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 85%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique 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.

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

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

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

La solution à polymériser peut également contenir un agent polaire de type éther, tel que le tétrahydrofurane, ou de type aminé tel que la tétraméthyl-éthylène-diamine. Plusieurs types d'agents polaires peuvent être utilisés parmi lesquels des agents polaires non chélatants de

type THF et des agents polaires chélatants possédant sur au moins deux atomes au moins un doublet non liant, comme par exemple de type tétrahydrofurfuryl éthyle éther ou tétraméthyl éthylènediamine.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les agents de modification permettant de modifier l'élastomère vivant obtenu dans l'étape de polymérisation précédente sont connus. Il s'agit par exemple des agents de fonctionnalisation de couplage ou d'étoilage de type halogénure d'étain, de silicium. De manière préférentielle,

on choisit les agents de couplage à base d'étain de type R_2SnX_2 , avec R un radical alkyle en C_1-C_{10} et X un atome d'halogène, préférentiellement le chlore, par exemple Bu_2SnCl_2 ou un mélange Bu_2SnCl_2 et $SnCl_4$. Ou encore, de manière également préférentielle, on choisit les agents de couplage à base de silicium tels que décrits dans la demande au nom des Demanderesse
5 Demanderesses WO 08/141702 de type $MeSiX_3$ (éventuellement en sur stoechiométrie afin de réaliser la synthèse de SBR possédant une fonction silanol en milieu de chaîne), ou encore tels que décrits dans les demandes au nom des Demanderesse FR 2 918 064 et FR 2 918 065 de type SiX_2 -polyéther- SiX_2 , X étant un atome d'halogène, préférentiellement le chlore.

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

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

Le mélangeage de l'élastomère vivant avec l'agent de modification peut être réalisé par tout moyen approprié notamment à l'aide de tout mélangeur disposant d'une agitation de type statique et/ou tout mélangeur dynamique de type parfaitement agité connu par l'homme de l'art. Ce dernier détermine le temps de réaction entre l'élastomère diénique vivant et l'agent
20 de modification. A titre d'exemple, ce temps peut être compris entre 10 secondes et 2 heures.

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

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

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

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

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

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

Synthèse de l'amidure d'étain

Exemple 1 : Synthèse de l'hexaméthylèneimine tributylétain.

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

Exemple 2 : Synthèse de la pyrrolidine tributylétain.

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

Exemple 3 : Synthèse de la 2-méthylpyrrolidine tributylétain.

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

Préparation d'un l'élastomère diénique modifié

Exemple a : Synthèse d'un SBR A initié par la 2-méthylpyrrolidine tributylétain selon l'invention.

5

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

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

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

20

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

La viscosité inhérente mesurée dans le toluène à 25°C à une concentration de 0,1g/dl du polymère obtenu est de 1,84 dl/g. Le saut de viscosité, rapport de la viscosité du polymère couplé sur la viscosité de l'échantillon prélevé avant couplage, est de 1,56. La viscosité ML
30 du polymère est de 68.

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

Le taux massique de BR 1,4-trans est de 20,3 %, celui de BR 1,4-cis est de 19,0 % et celui de BR 1,2 est de 60,7 %. Le taux massique de styrène est de 25,0 %.

La masse moléculaire M_n de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 174 000 $g \cdot mol^{-1}$, l' I_p est de 1,24.

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

Exemple b : Synthèse d'un SBR B initié par la pyrrolidine tributylétain selon l'invention.

10

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

20

Un échantillon est prélevé avant la réaction de couplage dans une bouteille Steinie de 250ml contenant un excès de méthanol. La viscosité inhérente de l'échantillon, laquelle est mesurée à 25°C dans le toluène à une concentration de 0,1g/dl, est de 1,18 dl/g. La masse moléculaire
Mn déterminée par la technique SEC est de 101 000 g/mol, l' I_p est de 1,20.

25

On introduit ensuite dans le réacteur 2,78 mmol de chlorure de dibutylétain. Après 30 min. de réaction à 60° C, un excès de méthanol est injecté dans le réacteur.

30

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

La viscosité inhérente mesurée dans le toluène à 25°C à une concentration de 0,1g/dl du polymère obtenu est de 1,77 dl/g. Le saut de viscosité, rapport de la viscosité du polymère

couplé sur la viscosité de l'échantillon prélevé avant couplage, est de 1,50. La viscosité ML du polymère est de 69.

La microstructure de ce polymère est déterminée par RMN ^{13}C :

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

La masse moléculaire M_n de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 164 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, l' I_p est de 1,25.

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

Exemple c : Synthèse d'un SBR C initié par l'hexaméthylèneimine tributylétain selon l'invention.

15

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

Un échantillon est prélevé avant la réaction de couplage dans une bouteille Steinie de 250ml contenant un excès de méthanol. La viscosité inhérente de l'échantillon, laquelle est mesurée
25 à 25°C dans le toluène à une concentration de 0,1g/dl, est de 1,12 dl/g. La masse moléculaire M_n déterminée par la technique SEC est de 99 000 g/mol, l' I_p est de 1,10.

On introduit ensuite dans le réacteur 3,22 mmol de chlorure de dibutylétain. Après 30 min. de réaction à 60° C, un excès de méthanol est injecté dans le réacteur.

30

On soumet le polymère couplé obtenu à un traitement anti-oxydant par addition de 0,80 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,20 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-

phénylènediamine. On récupère ce polymère après stripping puis séchage sur un outil à cylindres.

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

La microstructure de ce polymère est déterminée par RMN ^{13}C :

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

La masse moléculaire M_n de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 164 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, l' I_p est de 1,20.

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

REVENDICATIONS

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

5

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

10

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

15

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

20

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

25

6. Système d'amorçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'amidure d'étain est un composé répondant à la formule $Sn(NR_1R_2)_a(NR_3)_b(R_4)_c$, dans laquelle R1 et R2 désignent un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbones, R3 un radical alkyle cyclique, ramifié ou non, contenant de 3 à 16 atomes de carbones, R4 un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbones, et a, b et c sont des entiers compris entre 0 et 4 sous réserve que $a+b+c=4$ et $a+b \geq 1$.

30

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

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

5

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

10

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

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

15

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

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

20

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

25

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

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

30

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

- (ii) une étape de modification de l'élastomère vivant obtenu dans l'étape précédente au moyen d'un agent de modification.

5 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape de modification se fait au moyen d'un agent de couplage ou d'étoilage choisi parmi les halogénures d'étain, de silicium.

10 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'agent de couplage est représenté par la formule R_2SnX_2 , avec R désignant un radical alkyle en C_1-C_{10} et X un atome d'halogène.

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

15 20. Elastomère diénique modifié comprenant à une au moins de ces extrémités une fonction amine, caractérisé en ce qu'il est préparé selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 16 à 19.

20 21. Compositions de caoutchouc comprenant au moins une charge renforçante et un élastomère diénique modifié comprenant à une au moins de ces extrémités une fonction amine obtenu selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendication 16 à 19.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 719009
FR 0858988

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	US 5 463 003 A (HORIKAWA YASUO [JP] ET AL) 31 octobre 1995 (1995-10-31) * le document en entier *	1-21	C08F4/58 C08F297/04 C08F295/00 C08F290/04 C08L19/00 C08L51/06
X,D	US 5 463 004 A (HORIKAWA YASUO [JP]) 31 octobre 1995 (1995-10-31) * le document en entier *	1-21	
A	& EP 0 493 839 A1 (BRIDGESTONE FIRESTONE INC [US]) 8 juillet 1992 (1992-07-08) * le document en entier *	1-21	
A	EP 0 890 588 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 13 janvier 1999 (1999-01-13) * le document en entier *	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08C C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 juillet 2009		Thomas, Dominik	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0858988 FA 719009**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **22-07-2009**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5463003	A	31-10-1995	JP	3330991 B2	07-10-2002
			JP	6199924 A	19-07-1994

US 5463004	A	31-10-1995	JP	3378605 B2	17-02-2003
			JP	6279516 A	04-10-1994

EP 0493839	A1	08-07-1992	CA	2058562 A1	03-07-1992
			DE	69119736 D1	27-06-1996
			DE	69119736 T2	02-10-1996
			ES	2087228 T3	16-07-1996
			JP	2539188 B2	02-10-1996
			JP	7309914 A	28-11-1995
			JP	2110098 C	21-11-1996
			JP	4314705 A	05-11-1992
			JP	8002927 B	17-01-1996
US	5268439 A	07-12-1993			

EP 0890588	A1	13-01-1999	CA	2242783 A1	11-01-1999
			JP	11189678 A	13-07-1999
			US	6423781 B1	23-07-2002
			US	6252007 B1	26-06-2001
