

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : **3 060 579**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : **16 63003**

51 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 F 297/04** (2017.01), C 08 F 4/48, 2/42, C 08 C  
19/25, 19/26, B 01 J 19/18

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

22 **Date de dépôt** : 21.12.16.

30 **Priorité** :

43 **Date de mise à la disposition du public de la  
demande** : 22.06.18 Bulletin 18/25.

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** :

**Demande(s) d'extension** :

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

72 **Inventeur(s)** : *DESSENDIER MARIE-HELENE et  
DIRE CHARLOTTE.*

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

74 **Mandataire(s)** : *CASALONGA.*

54 **PROCEDE DE SYNTHESE EN CONTINU D'ELASTOMERE DIENIQUE MODIFIE AVEC INITIATEUR AMIDURE  
DE LITHIUM.**

57 L'invention concerne un procédé de synthèse en continu d'un élastomère diénique modifié comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, comprenant :

a) une étape de polymérisation au moyen de n réacteurs r1 à rn, équipés d'un système d'agitation interne, supposés parfaitement agités, disposés en série, n variant de 2 à 15, de préférence de 2 à 9, le réacteur r1 étant alimenté par une solution d'entrée comprenant un solvant, un ou plusieurs monomères, un initiateur de polymérisation anionique choisi parmi les amidures de lithium et un agent polaire, la conversion massique C1 dans le premier réacteur étant inférieure à 70%, la conversion massique totale Cn à la sortie du réacteur rn étant supérieure ou égale à 70%,

b) une étape de modification de l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape précédente au moyen d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage.

FR 3 060 579 - A1



**Procédé de synthèse en continu d'élastomère diénique modifié avec initiateur amidure de lithium**

5

La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse en continu, au moyen de plusieurs réacteurs en série, d'un élastomère diénique modifié, permettant d'obtenir dans le cas d'une initiation avec un amidure de lithium, un taux élevé de fonctions dans l'élastomère autres que celles apportées par l'initiateur..

10

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des polymères possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution d'enveloppes de pneumatiques tels que, par exemple, des sous-couches, des gommes de liaison entre caoutchoucs de différentes natures ou d'enrobage de renforts métalliques ou textiles, des gommes de flancs ou des bandes de roulement et obtenir des pneumatiques aux propriétés améliorées, notamment possédant une résistance au roulement réduite.

15

20

La réduction de l'hystérèse des mélanges est un objectif permanent de l'industrie du pneumatique afin de limiter la consommation de carburant et de préserver ainsi l'environnement.

25

30

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. On peut également citer l'utilisation d'un amorceur fonctionnel possédant un groupement fonctionnel interactif avec la charge.

A titre d'illustration de cet art antérieur, on peut mentionner l'utilisation d'élastomères diéniques fonctionnalisés par des composés alcoxysilanes et des composés aminés.

On peut citer le brevet JP4655706B2 qui propose de combiner  
5 la fonctionnalisation du bout de chaîne vivant avec un composé du type alcoxysilane porteur d'une fonction amine à l'amorçage avec un alkyllithium fonctionnel amine dans le but de minimiser l'hystérèse. De la même façon, dans la demande de brevet US20120245275A1, il est proposé de combiner la fonctionnalisation du bout de chaîne vivant  
10 avec un composé du type alcoxysilane porteur d'une fonction amine à l'amorçage avec un amidure de lithium mais également avec un monomère fonctionnel du type vinylaminosilane. Enfin, dans les demandes de brevets WO2015063161A1, WO2015044225A1, WO2015018772A1 et WO2015018600A1, il est proposé de combiner  
15 l'amorçage avec un amidure de lithium avec la réaction du bout de chaîne vivant avec des composés du type alcoxysilane porteurs de différents groupements possédant une affinité envers la silice.

Comme illustré ci-dessus, l'utilisation d'amorceurs fonctionnels possédant un groupement interactif envers la silice tels  
20 que les alkyllithium fonctionnels amine ou les amidures de lithium présente un intérêt pour diminuer la résistance au roulement en diminuant la dissipation d'énergie liée aux bouts de chaîne libres. Il semble donc intéressant de pouvoir les utiliser à l'échelle industrielle dans des procédés de synthèse d'élastomères compétitifs.

Il est connu de l'homme de l'art que les procédés de synthèse  
25 en continu sont plus compétitifs que les procédés de synthèse en discontinus pour lesquels des arrêts et redémarrages fréquents sont nécessaires. Alors que l'utilisation d'amorceur du type amidure de lithium conduit à l'obtention conjointe de conversions en monomères élevées (supérieures à 85%) et de taux de chaînes polymères vivantes  
30 sous forme  $C\text{-Li}^+$  élevés en procédé discontinu (supérieurs ou égaux à 90%), une conversion élevée en monomères (supérieure à 85%) est associée à un faible taux de chaînes polymère vivantes et donc à un faible taux de chaînes fonctionnalisables (inférieur à 60%) et un taux

élevé de chaînes polymère vivantes donc fonctionnalisables (supérieur ou égal à 90%), est associé à une faible conversion en monomères (inférieure à 70%) dans le cas d'un procédé continu classique à un réacteur.

5 Le but de l'invention est donc d'identifier un procédé de  
synthèse en continu permettant l'obtention conjointe d'une conversion  
élevée en monomères (supérieure à 70% en masse) et d'un taux de  
chaînes polymères vivantes élevé (supérieur ou égal à 90% en nombre)  
10 et donc un taux de chaînes polymère fonctionnalisables élevé à l'issue  
de l'étape de polymérisation dans le cas d'une initiation avec un  
amidure de lithium. Un taux de polymère vivant élevé à l'issue de  
l'étape de polymérisation est souhaitable afin de pouvoir  
fonctionnaliser, coupler ou étoiler à souhait les chaînes polymères.

15 Les inventeurs ont maintenant découvert de façon surprenante  
que les buts de l'invention pouvaient être obtenus par un procédé de  
synthèse en continu comprenant plusieurs réacteurs en série, la  
conversion massique dans le premier réacteur étant inférieure à 70%,  
la polymérisation étant poursuivie de telle façon que la conversion  
massique totale à la sortie du dernier réacteur soit supérieure à 70%.

20 L'invention a donc pour objet un procédé de synthèse en  
continu d'un élastomère diénique modifié comprenant au moins un  
atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère  
comprenant :

25 a) une étape de polymérisation au moyen de n réacteurs  $r_1$  à  $r_n$ ,  
équipés d'un système d'agitation interne, supposés parfaitement  
agités, disposés en série, n variant de 2 à 15, de préférence de 2 à 9, le  
réacteur  $r_1$  étant alimenté par une solution d'entrée comprenant un  
solvant, un ou plusieurs monomères, un initiateur de polymérisation  
anionique choisi parmi les amidures de lithium et un agent polaire, la  
30 conversion massique  $C_1$  dans le premier réacteur étant inférieure à  
70%, un ou plusieurs des réacteurs  $r_2$  à  $r_n$  étant éventuellement en  
outre alimenté(s) par réinjection d'une solution, de préférence  
purifiée, comprenant du solvant et/ou des monomères et/ou de l'agent  
polaire,

la conversion massique  $C_1$  dans le premier réacteur étant inférieure à 70%,

$$\text{où } C_1 = P_1 / M_1$$

où  $P_1$  est la masse de polymère formé à la sortie du réacteur  $r_1$ ,

5 où  $M_1$  est la quantité massique de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur  $r_1$ ,

la conversion massique totale  $C_n$  à la sortie du réacteur  $r_n$  étant supérieure ou égale à 70%,

$$\text{où } C_n = \frac{P_n}{\sum_1^n M_i}$$

10 où  $P_n$  est la masse de polymère formé à la sortie du réacteur  $r_n$ ,  
où  $M_i$  est la quantité massique de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur  $r_i$ ,  $i$  variant de 1 à  $n$ ,

b) une étape de modification de l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape précédente au moyen d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère.

15

Dans le cadre de la présente demande, on appelle réinjection éventuelle le fait de répéter l'action d'injection dans un réacteur  $r_i'$ , différent du réacteur  $r_1$ , déjà alimenté par le flux issu de  $r_{i'-1}$ . La réinjection peut être faite directement dans un ou plusieurs des réacteurs, ou, avantageusement, par mélangeage au flux issu de  $r_{i'-1}$ . La réinjection peut être faite avec des flux de composition identique ou différente du flux d'alimentation de  $r_1$ . Quand la réinjection a lieu dans au moins deux réacteurs, les natures de ces réinjections peuvent être identiques ou différentes. On appelle monomère réinjecté, le monomère injecté dans  $r_i'$  non issu du flux provenant de  $r_{i'-1}$ .

20

25

Ainsi, par quantité massique  $M_i$  de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur  $r_i$ , on entend, lorsque  $i=1$ , la quantité de monomère(s) contenu(s) dans la solution d'entrée et introduit(s) à ce titre dans le réacteur 1, et lorsque  $i= 2$  à  $n$ , la quantité de monomère(s) éventuellement réinjecté(s) dans le réacteur  $i$ .

30

Le contrôle de la conversion dans tous les réacteurs, en particulier dans le premier et le dernier réacteur, est assuré par la température, le temps de séjour, la quantité d'agent polaire et la quantité de monomère entrant dans ces réacteurs, ainsi que la concentration en polymère vivant. L'homme du métier sait faire varier ces différents paramètres pour contrôler les conversions dans les différents réacteurs.

La température de chaque réacteur varie avantageusement de 20 à 150°C.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir en sortie du dernier réacteur à l'issue de l'étape a) un taux de chaînes vivantes supérieur ou égal à 90% en nombre par rapport au nombre total de chaînes vivantes initiées dans le réacteur r1. Toutefois, lorsqu'une solution est réinjectée comme expliqué précédemment, cette solution est avantageusement purifiée pour ne pas dégrader le polymère vivant.

Dans le cas d'une polymérisation anionique, la chaîne vivante est un carbanion. Le carbanion est une espèce très réactive. Il réagit avec des espèces protiques ou des espèces électrophiles.

Aussi si la charge du premier réacteur contient des impuretés protiques (alcools, eau, acides ...) ou électrophiles (carbonyles, ...), l'initiateur réagira d'abord avec ces impuretés pour conduire à des espèces inactives (alcoolate, ...) incapables d'initier la polymérisation des monomères. La différence entre la quantité d'initiateur introduit en entrée du réacteur r1 et la quantité d'initiateur ayant réagi avec les impuretés dans le réacteur r1 constitue la quantité d'initiateur actif. Le nombre de chaînes vivantes initiées dans le réacteur r1 est équivalent à cette quantité d'initiateur actif dans le réacteur r1.

De préférence, le nombre de réacteurs est égal à 2 ou 3, de préférence 2.

De préférence, la conversion massique C1 dans le réacteur r1 est inférieure à 65%, de préférence inférieure à 60%.

De préférence, la conversion massique totale  $C_n$  à la sortie du réacteur  $r_n$  est supérieure ou égale à 80%, de préférence encore supérieure ou égale à 85%.

5 De préférence, le temps de séjour dans le réacteur  $r_i$ ,  $i$  variant de 1 à  $n$ , est compris entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 60 minutes, de préférence encore entre 10 et 50 minutes. Il est calculé de la manière suivante :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_{Vi}}$$

Avec :

- 10
- $V_i$ , volume du réacteur  $r_i$ ,  $i$  variant de 1 à  $n$
  - $Q_{Vi}$  = débit volumique sortant du réacteur  $i$ .

Comme expliqué précédemment, selon un mode particulier, un ou plusieurs des réacteurs  $r_2$  à  $r_n$  est en outre alimenté(s) par réinjection d'une solution, de préférence purifiée, comprenant du solvant et/ou des monomères et/ou de l'agent polaire.

15

Le carbanion polymère étant une espèce très réactive comme expliqué précédemment, la neutralisation des impuretés apportées par la réinjection se fera par le carbanion polymère. Cette neutralisation empêche la chaîne de polymère de continuer à se propager car la chaîne devient inactive envers la polymérisation mais également envers la fonctionnalisation. Cette espèce n'est donc plus réactive avec les agents de stoppage, fonctionnalisation, couplage ou étoilage éventuels.

20

C'est pourquoi, en dehors de la charge du premier réacteur, il peut être nécessaire de contrôler la pureté de chaque solution éventuellement réinjectée afin de contribuer à un taux de polymère mort en sortie du réacteur  $r_n$  le plus faible possible, soit inférieur à 10% en nombre, par rapport au nombre total de chaînes initiées dans le réacteur  $r_1$ .

25

30 Par pureté d'une solution réinjectée, on entend la proportion massique de monomère(s) éventuel, et de solvant éventuel et d'agent polaire éventuel, par rapport à la masse totale de la solution réinjectée.

L'étape de purification consiste à éliminer dans la solution réinjectée les composés protiques (eau, alcool, acides, ...) et électrophiles (carbonyle, ...) pouvant désactiver le bout de chaîne vivant de façon à diminuer leur quantité dans cette solution réinjectée à une teneur inférieure ou égale à 5 mol.% de l'initiateur actif, de préférence inférieure ou égale à 2 mol.% de l'initiateur actif. Par initiateur actif, on entend la quantité de produit de type amidure de lithium de départ utilisé comme initiateur et non pour neutraliser les impuretés.

5  
10 Chaque solution réinjectée contient du solvant purifié si nécessaire et/ou des monomères purifiés si nécessaire et/ou de l'agent polaire purifié si nécessaire.

15 Le constituant ou chaque constituant de la ou des solutions réinjectées peut être, avant réinjection, purifié indépendamment par tout moyen de purification habituellement utilisé pour purifier les constituants, par exemple par adsorption, extraction liquide/liquide, extraction gaz/liquide ou distillation.

20 La solution à réinjecter, comprenant tout ou partie de l'ensemble de ses constituants, peut être, avant réinjection, purifiée par tout moyen de purification habituellement utilisé pour purifier les constituants, par exemple par adsorption, extraction liquide/liquide, extraction gaz/liquide ou distillation.

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

A titre de diènes conjugués utilisables dans le procédé conforme à l'invention conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3 di(alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 2,4 hexadiène, etc.

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

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

L'élastomère diénique est préparé par polymérisation anionique en présence d'un initiateur de polymérisation amidure de lithium compris dans la solution d'entrée.

Les amidures de lithium sont les produits de la réaction d'un composé organolithien, de préférence alkylolithien, et d'une amine secondaire acyclique ou cyclique, de préférence cyclique.

A titre d'amine secondaire utilisable pour préparer les initiateurs, on peut citer la diméthylamine, diéthylamine, dipropylamine, di-n-butylamine, di-sec-butylamine, dipentylamine, dihexylamine, di-n-octylamine, di-(2-ethylhexyl)amine, di-cyclohexylamine, N-méthylbenzylamine, diallylamine, morpholine, piperazine, 2,6-diméthylmorpholine, 2,6-diméthylpiperazine, 1-

éthylpiperazine, 2-méthylpiperazine, 1-benzylpiperazine, pipéridine, 3,3-diméthylpipéridine, 2,6-diméthylpipéridine, 1-méthyl-4-(méthylamino)pipéridine, 2,2,6,6-tetraméthylpipéridine, pyrrolidine, 2,5-diméthylpyrrolidine, azetidine, hexaméthylèneimine, 5-heptaméthylèneimine, 5-benzyloxyindole, 3-azaspiro[5,5]undecane, 3-aza-bicycle[3.2.2]nonane, carbazole, bistriméthylsilylamine, la pyrrolidine et l'hexaméthylèneimine.

L'amine secondaire, lorsqu'elle est cyclique, est de préférence choisie parmi la pyrrolidine et l'hexaméthylèneimine.

Le composé alkyllithien est de préférence l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc.

La polymérisation est effectuée en présence d'un solvant compris dans la solution d'entrée.

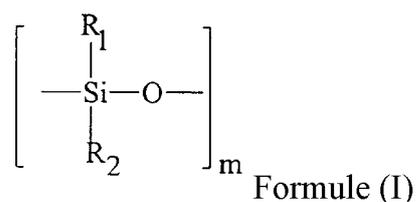
Le solvant utilisé dans le procédé selon l'invention est de préférence un solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène.

Comme expliqué précédemment, la solution d'entrée, ainsi qu'éventuellement l'une ou plusieurs des solutions réinjectées, utilisée(s) dans le procédé selon l'invention comprend/comprennent un agent polaire.

À titre d'agents polaires chélatants utilisables dans le procédé conforme à l'invention conviennent notamment les agents comprenant au moins une fonction amine tertiaire ou au moins une fonction éther et préférentiellement des agents de type tétrahydrofurfuryle éthyle éther ou tétraméthyle éthylènediamine.

Selon l'invention, l'élastomère diénique vivant compris dans le flux en sortie du réacteur de polymérisation rn est ensuite mis à réagir avec au moins un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère.

A titre d'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium conviennent les agents de fonctionnalisation de type polysiloxanes cycliques, pour autant que le milieu réactionnel ne permette pas la polymérisation du cyclopolysiloxane. A titre de polysiloxanes cycliques, on peut citer ceux répondant à la formule (I):



avec m représente un nombre entier de valeur allant de 3 à 8, de préférence 3, R1 et R2, identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone. Parmi ces composés, on peut citer l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

A titre d'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium conviennent également les composés répondant à la formule (II) :



dans laquelle,

- R3 est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique, plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub> ;
- X est un atome d'hydrogène ou une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante ;
- les radicaux R', substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, voire en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, de préférence un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- les radicaux R<sub>4</sub>, substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, voire en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;

- p représente un nombre entier de valeur allant de 0 à 2,  
q représente un nombre entier de valeur 0 ou 1, sous réserve  
que  $p+q \leq 2$ .

5 Les différents aspects concernant la formule (II), préférentiels  
ou non, qui précèdent sont combinables entre eux.

Selon des variantes de l'invention, l'agent de fonctionnalisation  
de formule (II) ne comporte pas d'autre fonction que celle comprenant  
l'atome de silicium de type alcoxysilane. Il s'agit alors d'un  
10 tétraalcoxysilane, d'un monoalkyl trialcoxysilane, ou d'un dialkyl  
dialcoxysilane.

Selon d'autres variantes de l'invention, l'agent de  
fonctionnalisation de formule (II) comporte une fonction autre que la  
fonction comprenant l'atome de silicium, notamment susceptible  
15 d'interagir avec une charge renforçante. Cette dénomination n'exclut  
toutefois pas la possibilité pour la fonction comprenant l'atome de  
silicium d'interagir également avec une charge renforçante.

Par fonction susceptible d'interagir avec une charge  
renforçante, on entend de préférence des fonctions comprenant au  
20 moins un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P. On peut, à titre  
d'exemple, citer parmi ces fonctions les amines primaires protégées ou  
non, secondaires protégées ou non ou tertiaires, cycliques ou non, les  
isocyanates, les imines, les cyano, la fonction thiol protégée ou non,  
les carboxylates, les époxydes, les phosphines primaires protégées ou  
25 non, secondaires protégées ou non ou tertiaires.

Ainsi, selon des variantes de l'invention, la fonction  
susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine  
primaire, protégée ou non, secondaire, protégée ou non, ou tertiaire.  
L'atome d'azote peut alors être substitué par deux groupements,  
30 identiques ou différents, pouvant être un radical trialkyl silyl, le  
groupement alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical alkyle  
en C1-C10, de préférence alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un  
radical méthyle ou éthyle, ou alors les deux substituants de l'azote  
forment avec celui-ci un hétérocycle contenant un atome d'azote et au  
35 moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone,

On peut citer par exemple à titre d'agent de fonctionnalisation  
dont la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est  
une amine, les (N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes, les (N,N-  
dialkylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, les (N-

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

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction isocyanate. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(isocyanatopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(isocyanatopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl étant le

groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction imine. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi

5 le N-(1,3-diméthylbutylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1,3-diméthylbutylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1,3-méthyléthylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1,3-méthyléthylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-ethylidène-

10 3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-ethylidène-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1-méthylpropylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(1-méthylpropylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-diméthylaminobenzylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(4-N,N-

15 diméthylaminobenzylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(triméthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(cyclohexylidène)-3-(triéthoxysilyl)-1-propanamine, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)-4,5-imidazole et le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-

20 4,5-imidazole.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction cyano. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi

25 les 3-(cyanopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(cyanopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction thiol, protégée ou non. On peut citer à titre d'exemple les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)trialcoxysilanes, les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)alkyldialcoxysilanes, les (S-trialkylsilylmercaptoéthyl)trialcoxysilanes et les (S-trialkylsilylmercaptoéthyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl

30 sur l'atome de silicium porteur des groupements alcoxysilanes étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy. Le groupement alkyl sur le silicium lié à l'atome de soufre est le groupement méthyl ou tert-butyl.

35

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction carboxylate. A titre de fonction carboxylate, on peut citer les acrylates ou les méthacrylates. Une telle fonction est de préférence un méthacrylate.  
5 Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(méthacryloyloxypropyl)trialcoxysilanes et les 3-(méthacryloyloxypropyl)alkyldialcoxysilanes le groupement alkyl étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

10 Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction époxyde. Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(glycidyloxypropyl)trialcoxysilanes et les 3-(glycidyloxypropyl)alkyldialcoxysilanes le groupement alkyl étant le  
15 groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy.

Selon des variantes de l'invention, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction phosphine primaire, protégée ou non, secondaire, protégée ou non, ou tertiaire.  
20 Préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi les 3-(P,P-bistriméthylsilylphosphinopropyl)trialcoxysilanes, les 3-(P,P-bistriméthylsilylphosphinopropyl)alkyldialcoxysilanes, les 3-(P,P-alkyltriméthylsilylphosphinopropyl)trialcoxysilanes, les 3-(P,P-alkyltriméthylsilylphosphinopropyl)alkyldialcoxysilanes, les 3-(P,P-  
25 dialkylphosphinopropyl)trialcoxysilanes et les 3-(P,P-dialkylphosphinopropyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl sur l'atome de phosphore étant le groupement méthyl, éthyl ou phényl, le groupement alkyl sur l'atome de silicium étant le groupement méthyl ou éthyl et le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou  
30 éthoxy.

Les différents aspects, préférentiels ou non, qui précèdent et qui concernent l'agent de fonctionnalisation de formule (II), notamment quant à la nature de l'autre fonction susceptible d'interagir avec la charge renforçante, la nature du groupement espaceur R3 et la  
35 nature du groupe alcoxysilane sont combinables entre eux. Selon le procédé de l'invention, on peut utiliser un seul agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium ou un mélange d'au moins deux de ces agents.

L'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est avantageusement en solution dans un solvant compatible avec celui compris dans le flux issu du réacteur de polymérisation et alimentant le dispositif de fonctionnalisation. Par solvant compatible, on entend généralement solvant miscible avec le solvant de polymérisation. Préférentiellement, ce solvant est identique au solvant de polymérisation.

L'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est ajouté dans des proportions telles que le rapport molaire de cet agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium à l'initiateur de polymérisation dépend essentiellement du type d'élastomère diénique modifié voulu et du nombre de sites de l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage réactifs vis-à-vis de l'élastomère vivant. Par sites réactifs, on entend essentiellement dans le cadre de l'invention des liaisons Si-O dans la formule (I), des liaisons Si-OR dans la formule (II).

Ainsi, avec un rapport allant de 0,40 à 0,75, préférentiellement de 0,45 à 0,65 et encore plus préférentiellement de 0,45 à 0,55, on privilégie la formation d'espèces couplées au sein de l'élastomère modifié si l'agent de formule (II) possède au moins deux sites réactifs vis-à-vis de l'élastomère vivant. De la même manière, avec un rapport allant de 0,15 à 0,40, préférentiellement de 0,20 à 0,35, on forme majoritairement des espèces étoilées (3 et/ou 4 branches) au sein de l'élastomère modifié si l'agent de formule (II) possède au moins trois sites réactifs vis-à-vis de l'élastomère vivant. Avec un rapport supérieur ou égal à 0,75, préférentiellement supérieur à 1, on forme majoritairement des espèces fonctionnalisées en bout de chaîne si l'agent possède au moins un site réactif vis-à-vis de l'élastomère vivant. Avec un excès d'agent de formule (II), notamment avec un rapport molaire de cet agent de fonctionnalisation à l'initiateur d'au moins 2, les taux d'espèces autres que les espèces fonctionnalisées en bout de chaîne sont négligeables.

Il est clair pour l'homme du métier que les agents de fonctionnalisation de formule (I) ne permettent de modifier l'élastomère qu'en bout de chaîne, et ne permettent pas le couplage et l'étoilage. Le rapport molaire de cet agent de fonctionnalisation à base de silicium à l'initiateur de polymérisation définit uniquement les proportions de chaînes fonctionnalisées en bout de chaîne et de chaînes non fonctionnelles dans l'élastomère modifié.

L'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est avantageusement injecté en continu de manière homogène dans un dispositif de fonctionnalisation alimenté en entrée du dispositif par le flux en sortie du réacteur de polymérisation rn  
5 comprenant l'élastomère diénique vivant porteur d'un site actif. On entend par dispositif de fonctionnalisation, un ou plusieurs réacteurs en série. Ces réacteurs peuvent être de nature identique ou différente, notamment tubulaire, tubulaire avec dispersion axiale, agité ou supposé parfaitement agité. L'injection en continu d'au moins un agent  
10 de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage s'effectue dans au moins un de ces réacteurs.

Le temps de séjour dans chaque réacteur tubulaire, ou tubulaire à dispersion axiale est de préférence compris entre 0 et 120 minutes, notamment entre 0,1 et 60 minutes, plus préférentiellement entre 0,1 et  
15 5 minutes.

Le temps de séjour dans chaque réacteur continu parfaitement agité ou réacteur agité, est de préférence compris entre 0 et 60 minutes, plus préférentiellement entre 5 et 50 minutes.

La température de fonctionnalisation varie généralement de 30 à 150°C. De préférence, la température de fonctionnalisation est égale à la température au sein du réacteur de polymérisation qui précède  
20 immédiatement le dispositif de fonctionnalisation.

Lorsque l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est conforme à la formule (II), une mise en œuvre particulièrement avantageuse de l'invention consiste à  
25 utiliser un dispositif pour la fonctionnalisation de l'élastomère diénique vivant conforme à celui décrit dans la demande FR 3 009 556 A1, dont le contenu doit être considéré comme faisant partie de la présente demande. Il est ainsi possible de procéder de manière  
30 compétitive, économique et flexible, adaptable à une production industrielle à la synthèse d'élastomères diéniques modifiés avec une maîtrise de la répartition des espèces fonctionnelles (fonctionnalisée en bout de chaîne et/ou couplée et/ou étoilée) au sein de l'élastomère.

Le dispositif de fonctionnalisation de cette mise en œuvre avantageuse de l'invention lorsque l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium est conforme à la formule  
35 (II) peut avoir pour modèle l'un des modèles suivants:

- un réacteur tubulaire avec dispersion axiale, ou alternativement,

- un réacteur tubulaire avec dispersion axiale en série avec au moins un réacteur continu agité, supposé parfaitement agité, ou alternativement,

5 - au moins un réacteur tubulaire avec dispersion axiale, en série avec un réacteur continu agité, supposé parfaitement agité, ou alternativement,

- plusieurs réacteurs tubulaires avec dispersion axiale en série avec plusieurs réacteurs continus agités, supposés parfaitement agités, ou alternativement,

10 - au moins deux réacteurs continus agités, supposés parfaitement agités, en série.

Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique vivant compris dans le flux en sortie du réacteur de polymérisation  $rn$  peut être mis à réagir avec au moins deux agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage à base de silicium, plus particulièrement au moins deux agents différents conformes à la formule (II). On peut citer par exemple la combinaison d'un trialkoxysilane et d'un alkyldialcoxysilane, porteurs chacun d'une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante de préférence identique, celle-ci étant avantageusement choisie parmi les amines primaires protégées ou non, secondaires protégées ou non ou tertiaires, cycliques ou non, la fonction thiol protégée ou non.

Selon un autre mode de réalisation particulier, éventuellement combinable avec le mode de réalisation précédent, l'élastomère diénique vivant compris dans le flux en sortie du réacteur de polymérisation  $rn$  peut être mis à réagir avec en outre un agent de couplage ou d'étoilage à base de silicium ou d'étain. Parmi ceux-ci, on peut citer les dérivés de l'étain ou de silicium de formule  $MR_xY_{4-x}$ , M représente un atome Sn ou Si, x représente un nombre entier de valeur 0 à 2, de préférence de valeur 0 à 1, R représente un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et Y est un atome d'halogène, de préférence le chlore. On peut citer à titre d'exemple des composés tels que le tétrachlorure d'étain, le trichlorure de méthyl étain, le dichlorure de diméthyl étain, le tétrachlorosilane, le méthyltrichlorosilane et le diméthyltrichlorosilane.

La réaction avec cet agent de couplage ou d'étoilage complémentaire peut se faire de manière connue en soi.

Selon l'invention, les aspects préférentiels de ce mode de réalisation particulier du procédé de synthèse de l'élastomère diénique modifié sont combinables avec les différents aspects, préférentiels ou non, des autres modes ou variantes de réalisation du procédé qu'il  
5 complète.

Le procédé de synthèse de l'élastomère diénique modifié selon l'invention peut se poursuivre de manière connue en soi.

Selon des variantes de l'invention, le procédé peut comprendre une étape de stoppage classique au moyen par exemple de méthanol ou  
10 d'eau.

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

Selon les variantes de l'invention selon lesquelles l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction thiol protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection du thiol.  
25 Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement thiol protégé avec de l'eau, un alcool, ou un acide (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide carboxylique). Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des  
30 fonctions alcoxysilanes hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

Selon les variantes de l'invention selon lesquelles l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction phosphine primaire ou secondaire protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection de la phosphine. Cette étape est mise en œuvre  
5 après la réaction de modification. On peut à titre d'exemple faire réagir les chaînes fonctionnalisées par le groupement phosphine protégé avec de l'eau, un alcool, ou un acide (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide carboxylique). Cette étape de déprotection peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes  
10 hydrolysables de l'élastomère diénique modifié pour les transformer en fonctions silanol.

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

Selon des variantes de l'invention, le procédé de synthèse avec un agent de fonctionnalisation de formule (I) peut comprendre une étape de réaction avec un composé donneur de protons pour conduire  
20 au polymère diénique fonctionnalisé silanol en extrémité de chaîne.

Le procédé de synthèse de l'élastomère diénique modifié selon l'invention peut se poursuivre de manière connue en soi par les étapes de récupération de l'élastomère modifié.

Selon des variantes de ce procédé, ces étapes comprennent une  
25 étape de stripping en vue de récupérer l'élastomère issu des étapes antérieures sous forme sèche. Cette étape de stripping peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions hydrolysables de l'élastomère diénique modifié, notamment les fonctions alcoxysilanes hydrolysables les transformant en fonctions silanol. Au moins 50 à  
30 70% molaire des fonctions hydrolysables peuvent ainsi être hydrolysées.

Les élastomères diéniques modifiés selon le procédé de l'invention, peuvent être avantageusement utilisés dans des

compositions de caoutchouc en mélange avec un ou plusieurs autres composés. Du fait du taux élevé de fonctions, qu'elles soient issues de l'initiateur de polymérisation ou de la modification post-polymérisation, les élastomères diéniques ainsi modifiés sont particulièrement indiqués pour optimiser les interactions entre l'élastomère et la charge renforçante au sein d'une composition de caoutchouc renforcée, quelle que soit la nature de la charge renforçante.

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.

15

#### Mesures et tests utilisés

##### Conversion

20

Les conversions sont mesurées par pesées d'extrait sec de la solution contenant le polymère. Dans cette méthode, de la solution contenant le polymère est prélevée à la sortie du réacteur. Cette solution est introduite dans une barquette préalablement tarée. La masse de solution est ainsi pesée.

25

L'échantillon est séché à 140°C, sous la pression réduite de 200 mmHg pendant 15 minutes. La barquette est ensuite placée dans un dessiccateur contenant du gel de silice pendant 2 minutes. La pesée de la barquette permet alors de déterminer la masse de polymère de l'échantillon prélevé. On remonte alors via la concentration en monomères à la conversion à la sortie du réacteur.

30

$$C = \frac{\frac{m_{\text{extrait sec}}}{m_{\text{échantillon}}}}{\frac{\sum_1^n M_i}{\sum_1^n Q_i}} \cdot 100$$

avec

$$\sum_1^n M_i$$

5 qui représente la somme de toutes les entrées massiques en monomères dans le procédé total (réacteurs 1 à n)

et

$$\sum_1^n Q_i$$

10 qui représente la somme de toutes les entrées massiques dans le procédé total (réacteurs 1 à n). (*Solvant, monomères, catalyseurs etc...*),

le rapport  $\frac{\sum_1^n M_i}{\sum_1^n Q_i}$  correspondant au % massique en monomères

### 15 Température de transition vitreuse

Dans ces exemples, les températures de transition vitreuse (Tg) des élastomères sont déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel ("differential scanning calorimeter").

### 20 Microstructure des élastomères

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

25 La spectroscopie proche infrarouge (NIR) est utilisée pour déterminer quantitativement le taux massique de styrène dans l'élastomère ainsi que sa microstructure (répartition relative des unités

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

#### 15 Masse molaire moyenne en nombre et indice de polymolécularité

La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polymolécularité du polymère sont déterminés à l'aide d'une SEC (chromatographie d'exclusion stérique).

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

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

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans le

solvant d'élution à une concentration d'environ 1 g.L<sup>-1</sup>. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45µm avant injection.

L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est soit le tétrahydrofurane, soit le tétrahydrofurane + 1%vol. de diisopropylamine + 1%vol. de triéthylamine, le débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>, la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 30 min. Un jeu de deux colonnes WATERS de dénomination commerciale "STYRAGEL HT6E" est utilisé. Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µL. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER".

Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée pour des SBR de microstructure suivante : 28% massique de motifs type styrène, 18% massique de motifs type 1-2, 31% massique de motifs type 1-4 trans et 23% massique de motifs type 1-4 cis.

#### 20 Taux de chaînes fonctionnalisées (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH en extrémité de chaîne

La détermination du taux de chaînes fonctionnalisées (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH en extrémité de chaîne est réalisée par analyse RMN.

25 La RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si permet de vérifier la nature de la fonction grâce aux valeurs de déplacements chimiques des noyaux silicium et des protons au voisinage <sup>2</sup>J (via 2 liaisons). Elle utilise une valeur de constante de couplage <sup>2</sup>J <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si de 8 Hz. Le déplacement chimique du silicium de l'espèce SBR(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH en extrémité de chaîne est d'environ 11-12 ppm.

30 La RMN 1H permet de quantifier les groupements méthyl portés par le silicium (SiCH<sub>3</sub>) par intégration du signal correspondant, situé autour de δ = 0 ppm. Les échantillons sont solubilisés dans le sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>). 100 µL de cyclohexane deutéré (C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>) sont

ajoutés pour le signal de lock. Les analyses RMN sont réalisées sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde « large bande » BBIZ 5 mm. Pour l'expérience RMN  $^1\text{H}$  quantitative, la séquence utilise une impulsion  $30^\circ$  et un délai de répétition de 2 secondes.

5           Ainsi, connaissant la quantité totale de chaînes par la valeur de Mn obtenue par analyse SEC, il est possible de déterminer le taux de chaînes fonctionnalisées  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  en extrémité de chaîne.

10           Taux de chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne avec le composé 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (DMAPTMS)

15           La détermination du taux de chaînes fonctionnalisées en extrémité de chaîne avec le composé 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (DMAPTMS) est réalisée par analyse RMN.

20           Les spectres sont acquis sur un spectromètre BRUKER Avance III HD 500 MHz équipé d'une cryosonde « large bande » BBIZ-grad mm. L'expérience RMN  $^1\text{H}$  quantitative utilise une séquence simple impulsion  $30^\circ$  et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 à 256 accumulations sont réalisées.

          Les expériences bidimensionnelles  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$  sont utilisées dans le but de déterminer la structure des polymères fonctionnels.

25           Les échantillons sont solubilisés dans du disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ). 100  $\mu\text{L}$  de cyclohexane deutéré sont ajoutés à la solution pour le Lock.

          La structure chimique finale du polymère fonctionnel est identifiée par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ .

30           Le spectre RMN 1D  $^1\text{H}$  enregistré dans des conditions quantitatives permet de calculer le taux de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane greffé sur le polymère. Les signaux caractéristiques de la fonction greffée sont observables à des déplacements chimiques  $^1\text{H}$  situés entre 3,25 ppm et 3,40 ppm pour le

groupement méthoxy (Si-OCH<sub>3</sub>) et 0,58 ppm à 0,35 ppm pour le motif méthylène en alpha du silicium (Si-CH<sub>2</sub>-R). La quantification du taux de fonction est réalisée à partir de l'intégration des signaux RMN des protons méthylène en alpha du silicium.

5            La position de la fonction sur le polymère est confirmée par une carte de corrélation bidimensionnelle <sup>1</sup>H/<sup>29</sup>Si. Les signaux RMN <sup>29</sup>Si du 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane greffé en extrémité de la chaîne polymère correspondent à un massif dont le déplacement chimique est compris entre - 10 ppm et - 8 ppm. Les  
10            signaux RMN <sup>29</sup>Si du 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane greffé au milieu de la chaîne polymère correspondent à un massif dont le déplacement chimique est compris entre 10 ppm et 9 ppm.

              Ainsi, connaissant la quantité totale de chaînes par la valeur de Mn obtenue par analyse SEC, il est possible de déterminer le taux de  
15            chaînes fonctionnalisées 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane en extrémité de chaîne.

#### Taux de chaînes initiées hexaméthylèneimine (HMN)

20            La détermination du taux de chaînes initiées hexaméthylèneimine (HMN) est réalisée par analyse RMN.

              Les échantillons (environ 200 mg) sont solubilisés dans environ 1 mL de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>). 100 µL de cyclohexane deutéré (C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>) sont ajoutés à la solution pour le lock du spectromètre.

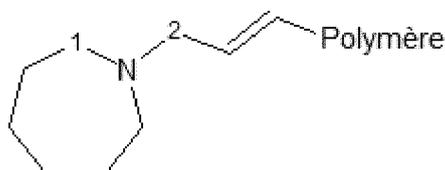
25            Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une cryosonde « large bande » BBIZ-grad 5 mm.

              L'expérience RMN <sup>1</sup>H quantitative utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 à 1024 accumulations sont réalisées. Des expériences  
30            bidimensionnelles <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C ont été réalisées pour déterminer la structure des polymères fonctionnels. Les déplacements chimiques proton sont calibrés par rapport à l'impureté protonnée du CS<sub>2</sub> à 7,18 ppm.

              Dans le cas d'un homopolymère de butadiène, soit un polybutadiène, la mesure RMN 1D <sup>1</sup>H simple impulsion quantitative

permet d'observer deux massifs (2,8 ppm à 3,0 ppm et 2,3 ppm à 2,5 ppm) correspondant respectivement aux protons 1 et 2.

5



10 L'intégration des protons 2 permet d'estimer la quantité de motifs HMN greffés sur un butadiène 1,4 et l'intégration des protons 1 permet d'estimer la quantité totale de motifs HMN greffés sur les chaînes polybutadiène.

15 Dans le cas d'un copolymère de butadiène et de styrène, la mesure RMN 1D  $^1\text{H}$  simple impulsion quantitative permet d'observer un seul massif (2,8 ppm à 3,0 ppm) correspondant aux protons 2. L'intégration des protons 2 permet d'estimer la quantité de motifs HMN greffés sur un butadiène 1,4 uniquement. Le signal des protons 1 est masqué par le signal aliphatique de la matrice SBR. Dans le cas d'un SBR, seule la quantité de motifs HMN greffés à un butadiène 1,4 peut donc être estimée.

20 Ainsi, connaissant la quantité totale de chaînes par la valeur de  $M_n$  obtenue par analyse SEC, il est possible de déterminer le taux de chaînes initiées HMN (seuls les motifs HMN liés à une unité butadiène 1,4 sont quantifiables dans le cas de copolymères de butadiène et de styrène).

25

### Exemples de préparation d'élastomères

30 Dans une installation pilote de polymérisation continue contenant un ou plusieurs réacteurs continus agités, supposés parfaitement agités selon l'homme l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurfuryl éthyle éther selon les proportions décrites dans chaque exemple. Du n-butyllithium est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents

dans l'entrée de ligne puis de l'hexaméthylèneimine lithiée est introduit afin d'initier les chaînes polymère. La synthèse de l'héxaméthylèneimine lithiée est réalisée in situ en continu par réaction d'un équivalent d'hexaméthylèneimine et 1,02 équivalent de butyl lithium dans un réacteur parfaitement agité.

Les temps de séjour et les concentrations indiqués en exemple sont calculés à partir des débits des différents constituants entrant dans le procédé de polymérisation.

Pour les exemples A, B, D, E et G, on effectue un prélèvement en sortie du réacteur  $r_n$  pour déterminer l'indice de polymolécularité du polymère avant modification. Le prélèvement de polymère vivant est stoppé par introduction de méthanol en large excès molaire par rapport à l'initiateur. L'indice de polymolécularité est alors mesuré par chromatographie d'exclusion stérique.

Par ailleurs, en sortie du réacteur  $r_n$ , le flux élastomère vivant est introduit en continu dans un réacteur tubulaire à dispersion axiale approvisionné en continu par un excès d'hexaméthylcyclotrisiloxane dans du cyclohexane pour fonctionnaliser le polymère vivant.

Pour les exemples C et F on effectue un prélèvement en sortie du réacteur  $r_n$  pour déterminer l'indice de polymolécularité du polymère avant modification. Le prélèvement de polymère vivant est stoppé par introduction de méthanol en large excès molaire par rapport à l'initiateur. L'indice de polymolécularité est alors mesuré par chromatographie d'exclusion stérique.

Par ailleurs, en sortie du réacteur  $r_n$ , le flux d'élastomère vivant est introduit en continu dans un réacteur tubulaire à dispersion axiale approvisionné en continu par un excès de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane en solution dans le méthylcyclohexane (rapport molaire  $n(\text{DMAPTMS}) / n(\text{polymère vivant}) = 2$ ) pour fonctionnaliser l'élastomère en extrémité de chaîne.

**Exemple A** – Comparatif - Procédé continu à 1 réacteur et fonctionnalisation des chaînes avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane

5 Une synthèse de polymère butadiène/styrène est effectuée selon un procédé comparatif utilisant 1 seul réacteur agité, supposé parfaitement agité.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 1.

10 Tableau 1

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	1	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
%Styrène (1)	33	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$3,51 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$6,45 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
Température	90	°C	1
Conversion massique (3)	86	%	1

- (1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé
- (2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé
- 5 (3) conversion massique en monomères dans le réacteur

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur sont données dans le tableau 2.

10 Tableau 2

Taux vinyl (4)	25,5	%
Taux styrène (5)	28	%
Tg	-45	°C
Ip	2,0	-
Mn	124,0	kg/mol
Quantité de fonctions HMN	6,0	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	75	%
Quantité de fonctions (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOH	4,3	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOH (7)	54	%

- (4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère
- (5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène
- 15 (6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.
- 20 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

**Exemple B** – Selon l'invention - Procédé continu à 2 réacteurs en série avec 50 % conversion dans le 1<sup>er</sup> réacteur et fonctionnalisation des chaînes avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane

Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 3.

Tableau 3

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	38	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$8,8 \cdot 10^{-5}$	Mol/L	1
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,43 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	55	°C	1
	75	°C	2
Conversion massique (3)	45	%	1
	88	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

(3) conversion massique en monomères en sortie du réacteur

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 4.

Tableau 4

Taux vinyl (4)	25	%
Taux styrène (5)	28	%
Tg	-45	°C
Mn	150,5	kg/mol
IP	1,6	-
Quantité fonctions HMN	4,9	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	73	%
Quantité fonctions (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOH	6,5	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOH (7)	97	%

5 (4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

10 (6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

15 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

20 Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée et un taux de chaînes fonctionnalisées élevé.

**Exemple C** – Selon l'invention - Procédé continu à 2 réacteurs en série avec 50 % conversion dans le 1<sup>er</sup> réacteur et fonctionnalisation des chaînes avec le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane

5

Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 5.

10

Tableau 5

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	38	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$8,8 \cdot 10^{-5}$	Mol/L	1
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,43 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	55	°C	1
	75	°C	2
Conversion massique (3)	45	%	1
	88	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

15

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

(3) conversion massique en monomères en sortie du réacteur

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 6.

20

Tableau 6

Taux vinyl (4)	25	%
Taux styrène (5)	28	%
Tg	-45	°C
Mn	148,5	kg/mol
IP	1,6	-
Quantité fonctions HMN	4,8	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	72	%
Quantité fonctions DMAPTMS	6,5	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées DMAPTMS (7)	95	%

(4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

5 (5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

(6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

10 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions DMPATMS déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

15 Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée et un taux de chaînes fonctionnalisées élevé.

20 **Exemple D** – Comparatif - Procédé continu à 2 réacteurs en série avec conversion de 75% dans le 1<sup>er</sup> réacteur et fonctionnalisation des chaînes avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane

Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 7.

5

Tableau 7

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	30	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofur-furyl éthyle éther)	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$6,01 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	75	°C	1
	90		2
Conversion massique (3)	74	%	1
	95	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

10

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

(3) conversion massique en monomères en sortie du réacteur

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 8.

15

Tableau 8

Taux vinyl (4)	25,5	%
Taux styrène (5)	28	%
Tg	-45	°C
Mn	145,0	kg/mol

IP	1,8	-
Quantité fonctions HMN	5,1	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	75	%
Quantité fonctions (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOH	3,9	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOH (7)	58	%

(4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

5 (6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

10 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

15

Ainsi, cet exemple comparatif montre que si la conversion en monomères est trop élevée dans le réacteur 1 alors le taux de chaînes fonctionnalisées est inférieur à 90% à la sortie du réacteur 2.

20 **Exemple E** – Selon l'invention - Procédé continu à 2 réacteurs en série avec conversion de 60% dans le premier réacteur et fonctionnalisation des chaînes avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane

25 Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 9.

Tableau 9

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
%Styrène (1)	33	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofurfuryl éthyle éther)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	2
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	2
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	65	°C	1
	80		2
Conversion massique (3)	61	%	1
	93	%	2

5 (1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

(3) conversion massique en monomères en sortie du réacteur

10 Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 10.

Tableau 10

Taux vinyl (4)	25	%
Taux styrène (5)	28	%
Tg	-46	°C
Mn	152,5	kg/mol
IP	1,7	-
Quantité fonctions HMN	4,9	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	75	%
Quantité fonctions $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	6,0	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ (7)	90	%

(4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

5 (6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

10 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

15

Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée et un taux de chaînes fonctionnalisées élevé.

20 **Exemple F** – Selon l'invention - Procédé continu à 2 réacteurs en série avec conversion de 60% dans le premier réacteur et fonctionnalisation des chaînes avec le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane

25 Une synthèse de polymère styrène/butadiène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 2 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 11.

30

Tableau 11

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	2	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2

%Styrène (1)	33	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire (tétrahydrofur éthyle éther)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	2
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	2
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
Température	65	°C	1
	80		2
Conversion massique (3)	63	%	1
	95	%	2

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

5 (3) conversion massique en monomères en sortie du réacteur

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 2 sont données dans le tableau 12.

Tableau 12

10

Taux vinyl (4)	25	%
Taux styrène (5)	28	%
Tg	-46	°C
Mn	154,2	kg/mol
IP	1,7	-
Quantité fonctions HMN	5,1	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	77	%
Quantité fonctions <b>DMAPTMS</b>	6,0	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées DMAPTMS (7)	92	%

(4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère

(5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène

(6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à

15

partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

5 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions DMAPTMS déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec le DMAPTMS.

10 Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée et un taux de chaînes fonctionnalisées élevé.

15 **Exemple G** – Selon l'invention - Procédé continu à 3 réacteurs en série et fonctionnalisation des chaînes avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane

20 Une synthèse de polymère butadiène/styrène est effectuée selon un procédé selon l'invention utilisant 3 réacteurs agités, supposés parfaitement agités en série.

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 13.

Tableau 13

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Réacteur
Nombre réacteurs	3	-	-
Volume des réacteurs	14	L	1
	14		2
	14		3
%Styrène (1)	28	%	1
%massique monomères (2)	12	%	1
Agent polaire	$8,8 \cdot 10^{-5}$	Mol/L	-

(tétrahydrofur-furyl éthyle éther)			
Initiateur actif (hexaméthylèneimine lithiée)	$5,81 \cdot 10^{-4}$	Mol/L	1
Temps de séjour	30	Min	1
	30	Min	2
	30	Min	3
Température	50	°C	1
	70	°C	2
	80	°C	3
Conversion massique (3)	41	%	1
	72	%	2
	94	%	3

(1) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques en monomères du procédé

(2) en poids par rapport à la somme de toutes les entrées massiques du procédé

5 (3) conversion massique en monomères en sortie du réacteur

Les caractéristiques du polymère obtenu en sortie du réacteur 3 sont données dans le tableau 14.

10 Tableau 14

Taux vinyl (4)	25,5	%
Taux styrène (5)	27,5	%
Tg	-46	°C
Ip	1,45	-
Mn	147,4	kg/mol
Quantité fonctions HMN	5,1	mmol/kg
Taux chaînes initiées HMN (6)	76	%
Quantité fonctions $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	6,6	mmol/kg
Taux chaînes fonctionnalisées $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ (7)	96	%

- (4) en poids par rapport aux unités butadiène présentes dans les chaînes polymère
- (5) en poids par rapport aux unités butadiène et styrène
- 5 (6) rapport molaire entre la quantité de fonctions HMN déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.
- 10 (7) rapport molaire entre la quantité de fonctions  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  déterminée par RMN et le nombre de bouts de chaîne calculé à partir de la valeur de Mn mesurée sur l'élastomère récupéré à l'issue de l'étape de fonctionnalisation avec l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

15

Ainsi, cet exemple montre qu'il est possible d'obtenir concomitamment avec le procédé continu selon l'invention une conversion élevée et un taux de chaînes fonctionnalisées élevé.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse en continu d'un élastomère diénique modifié comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, comprenant :

- 5 a) une étape de polymérisation au moyen de n réacteurs r1 à rn, équipés d'un système d'agitation interne, supposés parfaitement agités, disposés en série, n variant de 2 à 15, de préférence de 2 à 9, le réacteur r1 étant alimenté par une solution d'entrée comprenant un
- 10 anionique choisi parmi les amidures de lithium et un agent polaire, un ou plusieurs des réacteurs r2 à rn étant éventuellement en outre alimenté(s) par réinjection d'une solution, de préférence purifiée, comprenant du solvant et/ou des monomères et/ou de l'agent polaire,
- 15 la conversion massique C1 dans le premier réacteur étant inférieure à 70%,  
 où  $C1 = P1/M1$   
 où P1 est la masse de polymère formé à la sortie du réacteur r1,  
 où M1 est la quantité massique de monomère(s) introduit(s) dans le réacteur r1,
- 20 la conversion massique totale Cn à la sortie du réacteur rn étant supérieure ou égale à 70%,  
 où  $Cn = \frac{Pn}{\sum_1^n Mi}$   
 où Pn est la masse de polymère formé à la sortie du réacteur rn, et Mi est la quantité massique de monomère(s) introduit(s) dans le
- 25 réacteur ri, i variant de 1 à n,
- 30 b) une étape de modification de l'élastomère diénique vivant obtenu à l'étape précédente au moyen d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que n varie de 2 à 3, de préférence n=2.

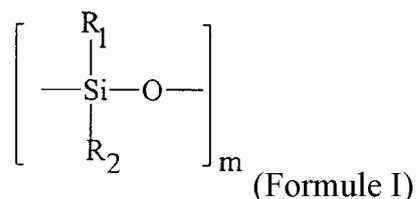
5 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la conversion massique C1 dans le réacteur r1 est inférieure à 65%, de préférence inférieure à 60%.

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la conversion massique totale Cn à la sortie du réacteur rn est supérieure ou égale à 80%, de préférence supérieure ou égale à 85%.

15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène et d'un monomère vinylaromatique, notamment un SBR.

20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le temps de séjour dans le réacteur ri, i variant de 1 à n, est compris entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 60 minutes, de préférence encore entre 10 et 50 minutes.

25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, est au moins un polysiloxane cyclique répondant à la formule I :



avec m représente un nombre entier de valeur allant de 3 à 8, de préférence 3, R1 et R2, identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, tel que l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage, qui permet d'introduire dans l'élastomère un groupement fonctionnel comprenant au moins un atome de silicium directement relié à la chaîne élastomère, est au moins un composé répondant à la formule II :



dans laquelle,

- R3 est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, saturé ou non, cyclique ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique, plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent linéaire aliphatique, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub> ;
- X est un atome d'hydrogène ou une fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante ;
- les radicaux R', substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, voire en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, de préférence un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- les radicaux R4, substitués ou non substitués, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, voire en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;
- p représente un nombre entier de valeur allant de 0 à 2, q représente un nombre entier de valeur 0 ou 1, sous réserve que  $p+q \leq 2$ .

5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage ne comporte pas d'autre fonction que celle comprenant l'atome de silicium de type alcoxysilane.

10 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de fonctionnalisation de formule II comporte une fonction autre que la fonction comprenant l'atome de silicium, susceptible d'interagir avec une charge renforçante, comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P.

15 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine primaire protégée ou non, secondaire protégée ou non ou tertiaire, cyclique ou non, un isocyanate, une imine, un cyano, la fonction thiol protégée ou non, un carboxylate, un époxyde, une phosphine primaire protégée ou non, secondaire protégée ou non, ou tertiaire.

20 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine choisie parmi les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)trialcoxysilane, les 3-(N,N-dialkylaminopropyl)alkyldialcoxysilane, les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilane, les 3-(N,N-alkyltriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilane, les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)trialcoxysilane, les 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)alkyldialcoxysilane, les groupements alkyl étant méthyl ou éthyl et les groupements alcoxy étant methoxy ou éthoxy

30 13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction thiol, protégée ou non, choisie parmi les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)trialcoxysilanes, les (S-trialkylsilylmercaptopropyl)alkyldialcoxysilanes, (S-trialkylsilylmercptoéthyl)trialcoxysilanes et les (S-trialkylsilylmercptoéthyl)alkyldialcoxysilanes, le groupement alkyl

sur l'atome de silicium porteur des groupements alcoxysilanes étant le groupement méthyl ou éthyl, le groupement alcoxy étant le groupement méthoxy ou éthoxy, et le groupement alkyl sur le silicium lié à l'atome de soufre étant le groupement méthyl ou tert-butyl.

- 5                    14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend une étape complémentaire de couplage ou d'étoilage au moyen d'un agent de couplage ou d'étoilage à base de dérivés de l'étain ou de silicium de formule  $MR_xY_{4-x}$ , dans laquelle M représente un atome Sn ou Si, x représente un nombre entier de valeur 0 à 2, de préférence de valeur 0 à 1, R représente un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et Y est un atome d'halogène, de préférence le chlore, tels que le tétrachlorure d'étain, le trichlorure de méthyl étain, le dichlorure de diméthyl étain, le tétrachlorosilane, le méthyltrichlorosilane et le diméthylchlorosilane.
- 10
- 15



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 836138  
FR 1663003

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	WO 2016/001372 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 janvier 2016 (2016-01-07)	1-7,14	C08F297/04 C08F4/48 C08F2/42
Y	* page 24, ligne 21 - page 26, ligne 7 * * page 7, ligne 11 - page 10, ligne 29 * -----	1-6,8-14	C08C19/25 C08C19/26 B01J19/18
Y	WO 2014/040640 A1 (STYRON EUROPE GMBH [CH]; DOERING CHRISTIAN [DE]; KNOLL SUSANNE [DE]; H) 20 mars 2014 (2014-03-20) * page 83, ligne 8 - page 86, ligne 30 * * page 74, lignes 26-27 * * page 73, lignes 18-19 * -----	1-6,8-14	
Y	EP 1 829 906 A1 (POLIMERI EUROPA SPA [IT]) 5 septembre 2007 (2007-09-05) * revendications 1-15 * * alinéas [0014] - [0018], [0021], [0036] * * alinéas [0082] - [0083]; exemples 22-32; tableaux 2-4 * -----	1-6,14	
Y	EP 0 992 537 A1 (JSR CORP [JP]) 12 avril 2000 (2000-04-12) * exemples 1,3,9; tableau 2 * * alinéas [0033] - [0036] * * alinéas [0041] - [0054], [0058] - [0062] * -----	1-6,14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08F C08C
A	& WO 01/81430 A1 (ENICHEM SPA [IT]; VIOLA GIAN TOMMASO [IT]; SODDU LUCA [IT]; ISIDORI SA) 1 novembre 2001 (2001-11-01) * page 3, ligne 19 - page 5, ligne 11 * * page 8, lignes 1-2 * * page 8, ligne 20 - page 9, ligne 21 * * page 16, ligne 15 - page 18, ligne 17 * * page 19, ligne 19 - page 20, ligne 20 * ----- -/--	1-6,14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 novembre 2017		Hollender, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 836138  
FR 1663003

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2009/077837 A1 (PETROFLEX IND E COM S A [BR]; NICOLINI LUIZ FERNANDO [BR]; DE LIRA CLO) 25 juin 2009 (2009-06-25) * revendications 11-23 * * page 13, ligne 1 - page 18, ligne 2 * -----	1,5,7-9, 14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		3 novembre 2017	Hollender, C
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1663003 FA 836138**

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 **03-11-2017**

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
WO 2016001372 A1	07-01-2016	EP 3164270 A1	10-05-2017
		FR 3023293 A1	08-01-2016
		JP 2017521547 A	03-08-2017
		WO 2016001372 A1	07-01-2016
-----			
WO 2014040640 A1	20-03-2014	CN 104718224 A	17-06-2015
		EP 2895515 A1	22-07-2015
		JP 2015529736 A	08-10-2015
		KR 20150055025 A	20-05-2015
		MX 345892 B	22-02-2017
		RU 2015113561 A	10-11-2016
		SG 11201501331V A	29-04-2015
		TW 201420610 A	01-06-2014
		US 2016060368 A1	03-03-2016
		WO 2014040640 A1	20-03-2014
-----			
EP 1829906 A1	05-09-2007	CN 101113188 A	30-01-2008
		EP 1829906 A1	05-09-2007
		US 2007219316 A1	20-09-2007
-----			
EP 0992537 A1	12-04-2000	DE 69922900 D1	03-02-2005
		DE 69922900 T2	12-01-2006
		EP 0992537 A1	12-04-2000
		ES 2234193 T3	16-06-2005
		US 6362272 B1	26-03-2002
-----			
WO 2009077837 A1	25-06-2009	BR PI0705025 A2	11-08-2009
		WO 2009077837 A1	25-06-2009
-----			