



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2022/11/14
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2023/05/25
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2024/04/18
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2022/081708
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2023/088817
(30) **Priorité/Priority:** 2021/11/22 (FR FR2112327)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. B60C 1/00** (2006.01),
C08L 47/00 (2006.01), **C08F 210/02** (2006.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS
MICHELIN, FR
(72) **Inventeurs/Inventors:**
PIBRE, GUILLAUME, FR;
DUMONTET, LUDIVINE, FR;
FERRAND, THOMAS, FR;
MAMMERI, KAHINA, FR
(74) **Agent:** ROBIC AGENCE PI S.E.C./ROBIC IP AGENCY
LP

(54) **Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC**
(54) **Title: RUBBER COMPOSITION**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une composition de caoutchouc qui comprend un élastomère diénique fortement saturé qui est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène qui comprend des unités éthylène qui représentent plus de 50% en moles des unités monomères du copolymère, un système de vulcanisation, une charge renforçante qui contient une silice, et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe hydroxylalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique. Une telle composition présente des propriétés à la rupture à l'état cuit améliorées.



Date de soumission : 2024/04/18

No de la demande can. : 3235539

Abrégé:

L'invention concerne une composition de caoutchouc qui comprend un élastomère diénique fortement saturé qui est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène qui comprend des unités éthylène qui représentent plus de 50% en moles des unités monomères du copolymère, un système de vulcanisation, une charge renforçante qui contient une silice, et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe hydroxyalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique. Une telle composition présente des propriétés à la rupture à l'état cuit améliorées.

Composition de caoutchouc

Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc qui comprennent une silice et un élastomère diénique fortement saturé et qui sont notamment destinées à être utilisées dans la fabrication de pneumatique.

Des compositions de caoutchouc renforcées d'une silice et comprenant un élastomère diénique fortement saturé sont connues des documents WO 2014114607 A1 et WO 2018224776 A1. L'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comme le 1,3-butadiène et a la particularité de contenir plus de 50% en mole d'unité éthylène. En raison de sa teneur élevée en éthylène et de son faible taux d'unité diénique inférieur à 50% en mole, il se distingue largement des élastomères diéniques qui sont traditionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc et qui contiennent généralement plus de 50% en mole d'unité diénique, comme les polybutadiènes, les polyisoprènes et les copolymères de 1,3-butadiène ou d'isoprène et de styrène. Il a notamment la particularité de conférer à une composition de caoutchouc un compromis différent de propriété entre la rigidité et l'hystérèse.

Il existe toujours un besoin d'améliorer encore les propriétés à la rupture à l'état cuit de telles compositions de caoutchouc.

Les inventeurs ont découvert une nouvelle composition de caoutchouc qui possède des propriétés à la rupture à l'état cuit davantage améliorées telles que l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture.

Ainsi, l'invention concerne une composition de caoutchouc qui comprend :

- un élastomère diénique fortement saturé qui est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène qui comprend des unités éthylène qui représentent plus de 50% en moles des unités monomères du copolymère,

- un système de vulcanisation,

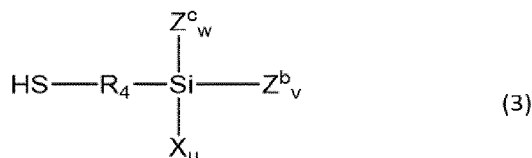
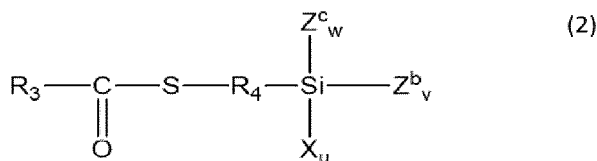
- une charge renforçante qui contient une silice,

- et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe

hydroxylalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique et répondant à la formule (1)



dans laquelle A et B représentent respectivement un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2) et un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)



dans lesquelles

R₃ est choisi parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₈, linéaire ou ramifié, un alcényle en C₂-C₁₈, linéaire ou ramifié,

5 chaque R₄ est indépendamment choisi parmi les groupes divalents hydrocarbonés saturés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés,

chaque Z^b qui forme une structure de pontage entre un atome de silicium d'un motif et un atome de silicium d'un autre motif, ces motifs pouvant être identiques ou différents, est choisi indépendamment parmi (–O–)_{0,5} et [–O(R⁰CR⁰)_fO–]_{0,5} avec les symboles R⁰, identiques

10 ou différents, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₃ et f étant un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15,

chaque Z^c qui forme une structure cyclique avec l'atome de silicium d'un motif est un groupe de formule [–O(R⁰CR⁰)_fO–]_{0,5} avec R⁰ et f tels que définis précédemment,

15 chaque X est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C₁-C₆, un groupe alcoyle en C₁-C₆ et un groupe de formule HO(R⁰CR⁰)_fO– avec R⁰ et f tels que définis précédemment,

avec u+v+2w=3, u étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3, v étant un nombre égal à 1, 2 ou 3 et w étant un nombre égal à 0 ou 1,

p est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20,

20 q est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20.

L'invention concerne également un pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention, préférentiellement dans sa bande de roulement.

Description

25 Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage.

Dans la présente invention, on entend par pneumatique (en anglais « tyre ») un bandage pneumatique ou non pneumatique. Un bandage pneumatique comporte usuellement deux bourrelets destinés à entrer en contact avec une jante, un sommet composé d'au moins une armature de sommet et une bande de roulement, deux flancs, le pneumatique étant renforcé par une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets. Un bandage non-pneumatique, quant à lui, comporte usuellement une base, conçue par exemple pour le montage sur une jante rigide, une armature de sommet, assurant la liaison avec une bande de roulement et une structure déformable, tels que des rayons, nervures ou alvéoles, cette structure étant disposée entre la base et le sommet. De tels bandages non-pneumatiques ne comprennent pas nécessairement de flanc. Des bandages non-pneumatiques sont décrits par exemples dans les documents WO 03/018332 et FR2898077. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le pneumatique selon l'invention est préférentiellement un bandage pneumatique.

Sauf indication contraire, les taux des unités résultant de l'insertion d'un monomère dans un copolymère tel que le copolymère utile à l'invention sont exprimés en pourcentage molaire par rapport à la totalité des unités monomères du copolymère.

L'élastomère utile aux besoins de l'invention est un élastomère diénique fortement saturé, de préférence statistique, qui comprend des unités éthylène résultant de la polymérisation d'éthylène. De manière connue, l'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne élastomère. L'élastomère diénique fortement saturé est riche en unité éthylène, puisque les unités éthylène représentent plus de 50% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère.

De préférence, l'élastomère diénique fortement saturé comprend au moins 60% molaire d'unité éthylène, préférentiellement au moins 65% molaire d'unité éthylène, plus préférentiellement au moins 70% molaire d'unités éthylène. Autrement dit, les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent préférentiellement au moins 60% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé, plus préférentiellement au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé. De manière encore plus préférentielle, les unités éthylène représentent au moins 70% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

De préférence, les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au plus 90% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé. De manière plus préférentielle, les unités éthylène représentent au plus 85% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique
5 fortement saturé. De manière encore plus préférentielle, les unités éthylène représentent au plus 80% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 60% à 90% molaire d'unité éthylène, particulièrement de 60% à 85% molaire d'unité
10 éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé. Plus avantageusement, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 60% à 80% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

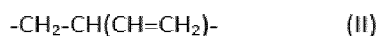
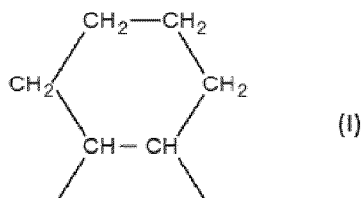
Selon un autre mode de réalisation avantageux, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 65% à 90% molaire d'unité éthylène, particulièrement de 65% à 85% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé. Plus avantageusement, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 65% à 80% molaire d'unité éthylène, pourcentage
15 molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.
20

Selon encore un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 70% à 90% molaire d'unité éthylène, particulièrement de 70% à 85% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble
25 des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé. Plus avantageusement, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 70% à 80% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

L'élastomère diénique fortement saturé étant un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène
30 comprend aussi des unités 1,3-diène résultant de la polymérisation d'un 1,3-diène. De manière connue, l'expression « unité 1,3-diène » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas de l'isoprène par exemple. Les unités 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ayant 4 à 12 atomes de carbone, tels que le 1,3-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, un aryl-
35 1,3-butadiène. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes dont un est le 1,3-butadiène. De manière plus préférentielle, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène auquel cas l'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, de préférence statistique.

L'élastomère diénique fortement saturé peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèses connues de l'homme du métier, notamment en fonction de la microstructure visée de l'élastomère diénique fortement saturé. Généralement, il peut être préparé par copolymérisation au moins d'un 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, et d'éthylène et selon des méthodes de synthèse connues, en particulier en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène. On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes, lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les documents EP 1 092 731, WO 2004035639, WO 2007054223 et WO 2007054224 au nom de la Demanderesse. L'élastomère diénique fortement saturé, y compris lorsqu'il est statistique, peut être préparé aussi par un procédé utilisant un système catalytique de type préformé comme ceux décrits dans les documents WO 2017093654 A1, WO 2018020122 A1 et WO 2018020123 A1. Avantagusement, l'élastomère diénique est statistique et est préparé préférentiellement selon un procédé semi continu ou continu tel que décrit dans les documents WO 2017103543 A1, WO 201713544 A1, WO 2018193193 et WO 2018193194. L'élastomère diénique fortement saturé peut porter des groupes fonctionnels comportant un ou plusieurs hétéroatomes tels que azote, oxygène, silicium, halogène. Les groupes fonctionnels peuvent être introduits dans l'élastomère diénique fortement saturé au cours de sa synthèse ou après sa synthèse, comme cela est par exemple décrit dans le document WO 2017097831 A1. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique fortement saturé est préférentiellement un polymère hydrocarboné, c'est-à-dire constitué uniquement d'atomes d'hydrogène et d'atomes de carbone.

L'élastomère diénique fortement saturé contient de préférence des unités de formule (I) ou des unités de formule (II).



La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I) dans le copolymère peut résulter d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne polymère au cours de sa croissance. Lorsque l'élastomère diénique fortement saturé comprend des unités de formule (I) ou des unités de formule (II), les pourcentages molaires des unités de formule (I) et des unités de formule (II) dans l'élastomère diénique fortement saturé, respectivement o et p, satisfont de préférence à l'équation suivante (eq. 1) ou à l'équation (eq. 2), o et p étant calculés sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

$$0 < o+p \leq 30 \quad (\text{eq. 1})$$

$$0 < o+p < 25 \quad (\text{eq. 2})$$

De préférence, l'élastomère diénique fortement saturé comprend des unités de formule (I) selon un taux molaire supérieur à 0% et inférieur à 15%, plus préférentiellement inférieur à 10% molaire, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

La composition de caoutchouc peut contenir en plus de l'élastomère diénique fortement saturé un deuxième élastomère diénique. On entend par élastomère diénique un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Les unités monomères diènes sont appelées unités diéniques. Le deuxième élastomère peut être choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et leur mélange. On appelle un élastomère fortement insaturé un élastomère qui contient plus de 50% en mole d'unité diénique.

De préférence, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc est d'au moins 50 parties en poids pour cent parties d'élastomère de la composition de caoutchouc (pce). De manière plus préférentielle, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc varie dans un domaine allant de 80 à 100 pce. De manière encore plus préférentielle, il varie dans un domaine allant de 90 à 100 pce. Il est avantageusement de 100 pce. L'élastomère diénique fortement saturé peut être un seul élastomère diénique fortement saturé ou bien un mélange de plusieurs élastomères diéniques fortement saturés qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures. Dans le cas où la composition de caoutchouc contient plusieurs élastomères diéniques fortement saturés qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc se rapporte au mélange d'élastomères diéniques fortement saturés.

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g. Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0.05 à 0.17]. Les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB

(bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.

On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil[®] 5000GR », « Ultrasil[®] 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil[®] 1085GR », « Zeosil[®] 1115 MP », « Zeosil[®] 1165MP », « Zeosil[®] Premium 200MP », « Zeosil[®] HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil[®] VN2GR », « Ultrasil[®] VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil[®] 175GR » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

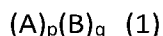
La charge renforçante peut comprendre tout type de charge dite renforçante autre que la silice, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple un noir de carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Lorsque le noir de carbone est utilisé dans la composition de caoutchouc, il l'est de préférence à un taux inférieur ou égal à 10 pce (par exemple le taux de noir de carbone peut être compris dans un domaine allant de 1 à 10 pce). Avantagusement, le taux de noir de carbone dans la composition de caoutchouc est inférieur ou égal à 5 pce. Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noir) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la silice.

La silice représente préférentiellement plus de 50% en masse de la charge renforçante. En d'autres termes, la proportion de silice dans la charge renforçante est supérieure à 50% en poids du poids total de la charge renforçante. De manière plus préférentielle, la silice représente plus de 85% en masse de la charge renforçante.

Le taux total de charge renforçante peut varier dans un large domaine, par exemple de 30 pce à 150 pce. Selon un premier mode de réalisation, le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de 30 pce à 60 pce. Selon un deuxième mode de réalisation, le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de plus de 60 pce à 150 pce.

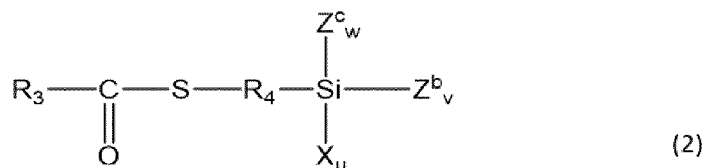
Le premier mode de réalisation est préféré au deuxième mode de réalisation pour un usage de la composition de caoutchouc dans une bande de roulement ayant une très faible résistance au roulement. L'une quelconque de ces plages de taux total de charge renforçante peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

- 5 Pour coupler la silice à l'élastomère diénique à l'élastomère diénique fortement saturé, on utilise un agent de couplage (ou agent de liaison), un silane, au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice et l'élastomère diénique. La composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend à titre d'agent de couplage un silane organofonctionnel ayant au moins un motif
- 10 mercaptosilane bloqué, au moins un motif mercaptosilane et au moins une fonction qui est un groupe hydroxyalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique. Le silane organofonctionnel répond à la formule (1) suivante :

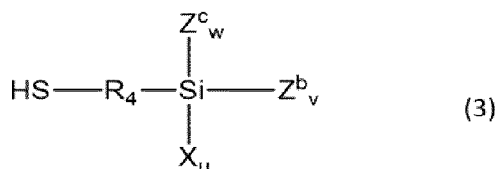


dans laquelle

- 15 - A est un symbole représentant un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2)



- B est un symbole représentant un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)



- Dans la formule (2), R₃ est choisi parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₈, linéaire ou ramifié, un alcényle en C₂-C₁₈, linéaire ou ramifié,
- 20

- Dans les formules (2) et (3), chaque R₄ est indépendamment choisi parmi les groupes divalents hydrocarbonés saturés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, chaque Z^b qui forme une structure de pontage entre un atome de silicium d'un motif et un atome de silicium d'un autre motif, ces motifs pouvant être identiques ou différents, est choisi indépendamment
- 25 parmi (—O—)_{0,5} et [—O(R⁰CR⁰)_fO—]_{0,5} avec les symboles R⁰, identiques ou différents, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₃ et f étant un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15, chaque Z^c qui forme une structure cyclique avec l'atome de silicium d'un motif est un groupe de formule [—O(R⁰CR⁰)_fO—]_{0,5} avec R⁰ et f tels que définis précédemment, chaque X est choisi indépendamment parmi un atome

- 30 d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C₁-C₆, un groupe alcoxyle en C₁-C₆ et

un groupe de formule $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-$ avec R^0 et f tels que définis précédemment, avec $u+v+2w=3$, u étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3, v étant un nombre égal à 1, 2 ou 3 et w étant un nombre égal à 0 ou 1.

p est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20, q est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20.

Par « silane organofonctionnel », on entend au sens de la présente invention un silane ou un mélange de silanes ayant pour caractéristique de posséder au moins une fonction thiol bloquée, c'est-à-dire protégée, une fonction thiol, c'est-à-dire non protégée, et au moins une fonction qui est un groupe hydroxylalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique.

Par « motif mercaptosilane », on entend un motif qui contient au moins un atome de silicium et une fonction thiol ($-\text{SH}$) liée à un atome de carbone.

Par « motif mercaptosilane bloqué », on entend un motif qui contient au moins un atome de silicium et au moins une fonction thiol bloquée. Une fonction thiol bloquée peut par exemple être un groupe thioester $-\text{S}-(\text{CO})-\text{R}$.

Dans le composé de formule (1), l'enchaînement des motifs de répétition mercaptosilane bloqué (A) et des motifs de répétition mercaptosilane (B) est indifférent. En particulier cet enchaînement peut être alterné (par exemple A-B-A-B-A-B), par bloc (par exemple A-A-A-B-B-B) ou statistique, c'est-à-dire que la distribution séquentielle desdits motifs (A) et (B) obéit à des lois statistiques connues.

Par groupe hydroxylalcoxy utilisée dans la dénomination hydroxylalcoxysilyle, on entend un groupe monovalent de formule $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-$ qui substitue l'atome de silicium, R^0 et f étant tels que définis précédemment.

Par groupe dialcoxysilyle cyclique, on entend un groupe dans lequel un atome de silicium est lié à deux atomes d'oxygène liés chacun à un atome de carbone distinct d'un même groupe alkylène.

Par « structure de pontage », on entend une structure chimique faite de liaison(s) covalente(s) permettant de lier entre eux deux motifs de répétition, ces motifs de répétition pouvant être identiques ou différents.

La dénomination en $\text{C}_n\text{-C}_m$ qualifiant un groupe fait référence au nombre d'atomes de carbone constitutifs du groupe qui contient n à m atomes de carbone, n et m étant des nombres entiers avec m supérieur à n .

De préférence, R_3 dans la formule (2) est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ et les alcényles en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$. De manière plus préférentielle, R_3 dans la formule (2) est un alkyle en $\text{C}_6\text{-C}_8$ linéaire. De manière encore plus préférentielle, le symbole R_3 dans la formule (2) est heptyle ($\text{C}_7\text{H}_{15}-$).

De préférence, chaque R_4 dans les formules (2) et (3) est indépendamment un alkylène en C_1 - C_4 linéaire. Plus préférentiellement, chaque R_4 est propylène.

De préférence, chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $(-O-)_0,5$, $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-$

5 $OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$. Plus préférentiellement, Z^b dans les formules (2) et (3) est de formule $(-O-)_0,5$ ou de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.

De préférence, chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$. Plus préférentiellement, chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est

10 de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.

De préférence, chaque X dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy, méthyle, éthyle, 3-hydroxypropoxy, 3-hydroxy-2-méthylpropoxy et 4-hydroxybut-1-oxy. Plus préférentiellement, chaque X dans les formules (2) et (3) est identique et est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle,

15 méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy.

Très avantageusement, dans les formules (2) et (3), R_3 est heptyle ($C_7H_{15}-$), chaque R_4 est propylène, chaque Z^b est de formule $(-O-)_0,5$ ou $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$, chaque Z^c est de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$, chaque X est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy, avec $u+v+2w=3$, u étant 0, 1, 2

20 ou 3, v étant 1, 2 ou 3 et w étant 0 ou 1.

Les notations $(-O-)_0,5$ et $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ se rapportent à la moitié d'une liaison de siloxane et à la moitié d'un groupe dialcoxy de pontage respectivement. Ces notations sont utilisées conjointement avec un atome de silicium des motifs de répétition de l'oligomère. Elles désignent la moitié d'un atome d'oxygène, à savoir la moitié de l'atome d'oxygène qui est lié

25 à l'atome de silicium d'un motif de répétition ou la moitié d'un groupe dialcoxy, à savoir la moitié de l'atome du groupe dialcoxy qui est lié à l'atome de silicium d'un motif de répétition; étant entendu que l'autre moitié de l'atome d'oxygène ou du groupe dialcoxy respectivement se trouve lié à un autre atome de silicium d'un autre motif de répétition de la structure de l'oligomère ; les motifs de répétition pouvant être identiques ou différents.

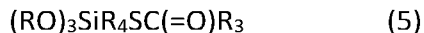
30 Ainsi, $(-O-)_0,5$ forme une liaison siloxane entre deux atomes de silicium appartenant chacun à un motif de répétition. $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ peut former soit une structure de pontage (cette structure intermoléculaire étant représenté par Z^b) entre deux atomes de silicium appartenant chacun à un motif de répétition, soit une structure cyclique (cette structure intramoléculaire étant représentée par Z^c), les deux atomes d'oxygène de $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$

35 étant liés à l'atome de silicium du motif. L'homme du métier comprendra que dans le composé de formule (1), les structures de pontages peuvent être identiques ou différentes entre les motifs de répétition. Par exemple, les structures de pontage peuvent être de type –

$\text{Si}-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-\text{Si}-$ ou bien un mélange de structure de pontage de type $-\text{Si}-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-\text{Si}-$ et de type $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.

Préférentiellement, le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 20 à 80 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 80 à 20%. Plus préférentiellement le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 40 à 60 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 60 à 40%. Encore plus préférentiellement, le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués allant de 50 à 55 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes allant de 50 à 45%. Le pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués et celui des motifs mercaptosilanes du silane organofonctionnel sont calculés par rapport au nombre total de motifs thiols, qu'ils soient bloqués ou non, dans le silane organofonctionnel et ils peuvent être déterminés par toute méthode bien connue de l'homme du métier, telle que par exemple l'analyse ^1H RMN.

L'agent de couplage, le silane organofonctionnel, peut être obtenu à partir d'un procédé de synthèse comprenant au moins une étape (a) de réaction de trans-estérification d'un composé diol de formule (4) avec au moins un composé mercaptosilane bloqué de formule (5) et avec au moins un composé mercaptosilane de formule (6) :



R^0 et f étant tels que définis précédemment, à savoir R^0 , identique ou différent, représentant un atome d'hydrogène, un méthyle, un éthyle ou un propyle et f un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15,

R , identique ou différent, représentant un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire,

R_3 et R_4 étant tels que définis précédemment, à savoir R_4 représentant un groupe divalent hydrocarboné saturé en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifié, R_3 représentant un atome d'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié, ou un alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié.

La réaction de trans-estérification est une réaction bien connue de l'homme du métier et peut être réalisée en présence d'un catalyseur de trans-estérification, comme par exemple, des acides forts.

Préférentiellement, dans le procédé décrit ci-dessus, le composé diol de formule (4) est choisi parmi $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$. Plus préférentiellement, dans le procédé décrit ci-dessus, le composé diol de formule (4) est $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.

Préférentiellement, les composés de formule (5) et (6) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels le groupe R est choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, iso-propyle, n-butyle, iso-butyle

Préférentiellement, les composés de formule (5) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 représente un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 - C_{10} , linéaire ou ramifié, ou un alcényle en C_2 - C_{10} , linéaire ou ramifié. Plus
5
préférentiellement, les composés de formule (5) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 est un alkyle en C_6 - C_8 linéaire. Plus
préférentiellement encore, les composés de formule (5) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 est heptyle (C_7H_{15} -).

De préférence, les composés de formule (5) et (6) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels chaque R_4 est indépendamment un groupe
10
hydrocarboné divalent choisi dans le groupe constitué par les alkylènes en C_1 - C_4 linéaire. Plus préférentiellement, les composés de formule (5) et (6) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels chaque R_4 est propylène.

Préférentiellement, les composés de formule (5) et (6) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 est heptyle, R_4 est propylène, R ,
15
identique ou différent (de préférence identique), est choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle et le composé de formule (4) utilisé dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus est $HOCH_2CH(CH_3)CH_2OH$.

Des mélanges de composés de formule (5) et des mélanges de composés de formule (6) peuvent être utilisés pour synthétiser l'agent de couplage, le silane organofonctionnel.

20 Le procédé de synthèse de l'agent de couplage peut comprendre, en outre :

- au moins une étape de traitement (b) des produits obtenus à l'étape (a) pour convertir une partie des fonctions thiols bloquées, si présentes dans les produits obtenus à l'étape (a), en des fonctions thiols ($-SH$) et/ou

- au moins une étape de traitement (c) des produits obtenus à l'étape (a) pour convertir une
25
partie des fonctions thiols, si présents dans les produits obtenus à l'étape (a), en des fonctions thiols bloquées et/ou

- au moins une étape (d) d'hydrolyse partielle des produits obtenus à l'étape (a), des produits obtenus à l'étape (b) si cette étape est mise en œuvre dans le procédé et des produits obtenus à l'étape (c) si cette étape est mise en œuvre dans le procédé.

30 L'étape de traitement (b) peut, par exemple, être une étape au cours de laquelle on utilise une base forte, par exemple, $NaOEt$, pour convertir les fonctions thiols bloquées portées par les produits obtenus à l'étape (a) en des fonctions thiols. L'étape de traitement (c) peut, par exemple, être une étape d'estérification des fonctions thiols des produits obtenus à l'étape (a) à l'aide d'un acide carboxylique (notamment $C_7H_{15}COOH$) ou d'un chlorure d'acyle
35
(notamment $C_7H_{15}COCl$) pour les convertir en fonctions thiols bloquées. L'étape (d) d'hydrolyse partielle peut avoir lieu lorsqu'il y a un excès d'eau par rapport aux produits et réactifs utilisés au cours des étapes (a), et éventuellement des étapes (b) et (c) si présentes.

L'étape d'hydrolyse partielle permet d'obtenir les composés décrits ci-dessus dans lesquels Z^b représente $(-O-)_0,5$ ou OH.

L'homme du métier pourra se référer notamment au document WO2007/098120 A2 qui décrit le procédé d'obtention de l'agent de couplage silane organofonctionnel.

- 5 L'agent de couplage organofonctionnel peut être obtenu sous la forme d'un mélange résultant de la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus et peut être utilisé dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention sous la forme de ce mélange. Le mélange contient non seulement l'agent de couplage organofonctionnel, mais aussi d'autres silanes choisis parmi l'un quelconque des composés suivants et leurs mélanges :
- 10 - un composé de formule (2') qui dérive de la formule (2), la formule (2') se différenciant de la formule (2) en ce que Z^b_v est remplacé par Z^a_t , Z^a ayant la même définition que le groupe X de la formule (2), t étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 avec $u+t+2w=3$ et u et w ayant la même définition que dans la formule (2),
- 15 - un composé de formule (3') qui dérive de la formule (3), la formule (3') se différenciant de la formule (3) en ce que Z^b_v est remplacé par Z^a_t , Z^a ayant la même définition que le groupe X de la formule (3), t étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 avec $u+t+2w=3$ et u et w ayant la même définition que dans la formule (3),
- un dimère constitué de deux motifs mercaptosilane bloqué de formule (2),
- un dimère constitué de deux motifs mercaptosilane de formule (3),
- 20 - un dimère constitué d'un motif de mercaptosilane bloqué (2) et d'un motif mercaptosilane de formule (3)
- un oligomère constitué de motifs mercaptosilane bloqué de formule (2),
- un oligomère constitué de motifs mercaptosilane de formule (3).

25 L'agent de couplage silane organofonctionnel est par exemple disponible commercialement auprès de Momentive. Inc sous la référence commerciale « NXT-Z », en particulier « NXT-Z45 ».

Dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention, le taux de l'agent de couplage silane organofonctionnel est ajusté par l'homme du métier selon la surface spécifique de la silice utilisée dans la composition de caoutchouc et selon le taux de silice dans la

30 composition de caoutchouc. Il varie préférentiellement de 1 à 15 pce, plus préférentiellement de 1.5 à 10 pce, encore plus préférentiellement de 2 à 5 pce.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention a pour autre caractéristique essentielle de contenir un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système de réticulation à base de soufre. Le soufre est typiquement apporté sous forme de soufre moléculaire ou d'un

35 agent donneur de soufre, de préférence sous forme moléculaire. Le soufre sous forme moléculaire est aussi désigné sous l'appellation de soufre moléculaire. On entend par donneur de soufre tout composé qui libère des atomes de soufre, combinés ou pas sous la forme d'une chaîne polysulfure, aptes à s'insérer dans les chaînes polysulfures formés au

cours de la vulcanisation et pontant les chaînes élastomères. Au système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0.5 et 4 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0.5 et 5 pce. Ces taux préférentiels peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

On peut utiliser comme accélérateur de vulcanisation (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides pour ce qui est des accélérateurs primaires, du type thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates pour ce qui est des accélérateurs secondaires. A titre d'exemples d'accélérateurs primaires, on peut citer notamment les composés sulfénamides tels que la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), la N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), la N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), et les mélanges de ces composés. L'accélérateur primaire est préférentiellement une sulfénamide, plus préférentiellement la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide. A titre d'exemple d'accélérateurs secondaires, on peut citer notamment les disulfures de thiurame tels que le disulfure de tétraéthylthiurame, le disulfure de tétrabutylthiurame ("TBSD"), le disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBZTD") et les mélanges de ces composés. L'accélérateur secondaire est préférentiellement un disulfure de thiurame, plus préférentiellement le disulfure de tétrabenzylthiurame.

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

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, notamment des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des plastifiants tels que des huiles ou des résines plastifiantes.

La composition de caoutchouc, avant vulcanisation, peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre

40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le soufre ou le donneur de soufre et l'accélérateur de vulcanisation.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

La composition de caoutchouc peut être calandree ou extrudée sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable dans un pneumatique. La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (avant réticulation ou après vulcanisation). Elle peut constituer tout ou partie d'un article semi-fini, en particulier destiné à être utilisé dans un bandage pneumatique ou non pneumatique qui comporte une bande de roulement, notamment dans la bande de roulement du bandage.

En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 35 :

Mode 1 : Composition de caoutchouc qui comprend :

- un élastomère diénique fortement saturé qui est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène qui comprend des unités éthylène qui représentent plus de 50% en moles des unités monomères du copolymère,

- un système de vulcanisation,

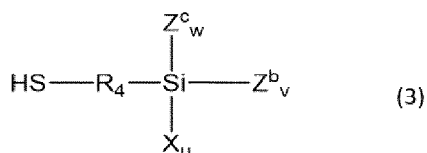
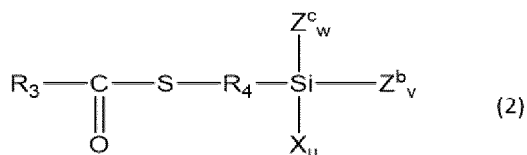
- une charge renforçante qui contient une silice,

- et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe

hydroxylalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique et répondant à la formule (1)

$$(A)_p(B)_q \quad (1)$$

dans laquelle A et B représentent respectivement un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2) et un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)



dans lesquelles

R₃ est choisi parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₈, linéaire ou ramifié, un alcényle en C₂-C₁₈, linéaire ou ramifié,

5 chaque R₄ est indépendamment choisi parmi les groupes divalents hydrocarbonés saturés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés,

chaque Z^b qui forme une structure de pontage entre un atome de silicium d'un motif et un atome de silicium d'un autre motif, ces motifs pouvant être identiques ou différents, est choisi indépendamment parmi $(-O-)_0,5$ et $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ avec les symboles R^0 , identiques

10 ou différents, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₃ et f étant un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15,

chaque Z^c qui forme une structure cyclique avec l'atome de silicium d'un motif est un groupe de formule $[-O(R^0CR^0)_iO-]_{0,5}$ avec R^0 et f tels que définis précédemment,

15 chaque X est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C₁-C₆, un groupe alcoyle en C₁-C₆ et un groupe de formule HO(R⁰CR⁰)_fO- avec R⁰ et f tels que définis précédemment,

avec $u+v+2w=3$, u étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3, v étant un nombre égal à 1, 2 ou 3 et w étant un nombre égal à 0 ou 1,

p est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20,

20 q est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20.

Mode 2 : Composition de caoutchouc selon le mode 1 dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes dont un est le 1,3-butadiène.

Mode 3 : Composition de caoutchouc selon le mode 1 ou 2 dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.

25 Mode 4 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au moins 60% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

Mode 5 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 4 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

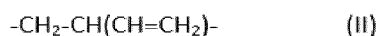
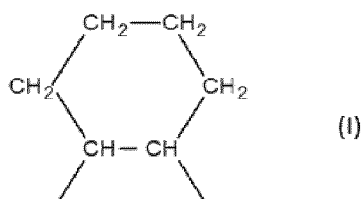
- 5 Mode 6 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 5 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au moins 70% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

Mode 7 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au plus 90% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

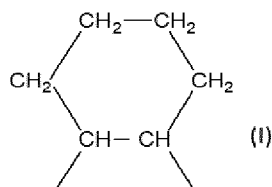
- 10 Mode 8 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au plus 85% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

- 15 Mode 9 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 8 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au plus 80% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

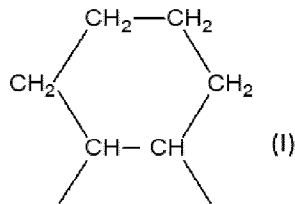
Mode 10 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 9 dans laquelle l'élastomère diénique fortement saturé contient des unités de formule (I) ou des unités de formule (II).



- 20 Mode 11 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans laquelle l'élastomère diénique fortement saturé comprend des unités de formule (I) selon un taux molaire supérieur à 0% et inférieur à 15%, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.



Mode 12 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 11 dans laquelle l'élastomère diénique fortement saturé comprend des unités de formule (I) selon un taux molaire supérieur à 0% et inférieur à 10% molaire, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.



5

Mode 13 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 12 dans laquelle l'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère statistique.

Mode 14 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 13 dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé est d'au moins 50 parties en poids pour cent parties d'élastomère de la composition de caoutchouc (pce).

10

Mode 15 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 14 dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé varie dans un domaine allant de 80 à 100 pce.

Mode 16 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans laquelle le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de 30 à 150 pce.

15

Mode 17 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 16 dans laquelle le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de 30 pce à 60 pce.

Mode 18 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 17 dans laquelle la silice représente plus de 50% en masse de la charge renforçante.

Mode 19 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 18 dans laquelle la silice représente plus de 85% en masse de la charge renforçante.

20

Mode 20 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 19 dans laquelle R₃ dans la formule (2) est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les alkyles en C₁-C₁₀ et les alcényles en C₂-C₁₀.

Mode 21 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 20 dans laquelle R₃ dans la formule (2) est un alkyle en C₆-C₈ linéaire, plus préférentiellement est heptyle.

25

Mode 22 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 21 dans laquelle chaque R₄ dans les formules (2) et (3) est indépendamment un alkylène en C₁-C₄ linéaire.

Mode 23 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 22 dans laquelle chaque R_4 dans les formules (2) et (3) est propylène.

Mode 24 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 23 dans laquelle chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $(-O-)$ _{0,5}, $[-OCH_2CH_2CH_2O-]$ _{0,5}, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]$ _{0,5} et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]$ _{0,5}.

Mode 25 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 24 dans laquelle chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est de formule $(-O-)$ _{0,5} ou $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]$ _{0,5}.

Mode 26 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 25 dans laquelle chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $[-OCH_2CH_2CH_2O-]$ _{0,5}, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]$ _{0,5} et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]$ _{0,5}.

Mode 27 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 26 dans laquelle chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]$ _{0,5}.

Mode 28 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 27 dans laquelle chaque X dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy, méthyle, éthyle, 3-hydroxypropoxy, 3-hydroxy-2-méthylpropoxy et 4-hydroxybut-1-oxy.

Mode 29 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 28 dans laquelle chaque X dans les formules (2) et (3) est identique et est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy.

Mode 30 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 29 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 20 à 80 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 80 à 20%.

Mode 31 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 30 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 40 à 60 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 60 à 40%.

Mode 32 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 31 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués allant de 50 à 55 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes allant de 50 à 45%.

Mode 33 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 32 dans laquelle le taux de l'agent de couplage silane organofonctionnel varie de 1 à 15 pce.

Mode 34 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 33 dans laquelle le taux de l'agent de couplage silane organofonctionnel varie de 1.5 à 10 pce, préférentiellement de 2 à 5 pce.

5 Mode 35 : Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc définie à l'un quelconque des modes 1 à 34, préférentiellement dans sa bande de roulement.

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

Exemples

10 Propriétés à la rupture :

Les essais de traction permettent de déterminer les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988, avec une éprouvette de type H2, la vitesse de traction étant de 500 mm/min. Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à 15 23°C ± 2°C selon la norme NF T 46-002, ainsi qu'à 100°C ± 2°C.

Les résultats sont exprimés en base 100 par rapport à un témoin. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une grandeur mesurée supérieure à celle du témoin.

Microstructure des élastomères par analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

20 La microstructure des élastomères est déterminée par analyse RMN ¹H, supplée par l'analyse RMN ¹³C lorsque la résolution des spectres RMN du ¹H ne permet pas l'attribution et la quantification de toutes les espèces. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER 500MHz à des fréquences de 500.43 MHz pour l'observation du proton et 125.83MHz pour l'observation du carbone.

25 Pour les élastomères non solubles mais ayant la capacité de gonfler dans un solvant, est utilisée une sonde HRMAS 4mm z-grad permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton. Les spectres sont acquis à des vitesses de rotation de 4000Hz à 5000Hz.

30 Pour les mesures sur des élastomères solubles, est utilisée une sonde RMN liquide permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton.

La préparation des échantillons non solubles est faite dans des rotors remplis avec le matériau analysé et un solvant deutéré permettant le gonflement, en général du chloroforme deutéré (CDCl₃). Le solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Les quantités de matériau utilisées sont 35 ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisante.

Les échantillons solubles sont mis en solution dans un solvant deutéré (environ 25mg d'élastomère dans 1mL), en général du chloroforme deutéré (CDCl₃). Le solvant ou coupage de solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par

l'homme du métier.

Dans les deux cas (échantillon soluble ou échantillon gonflé) :

Pour la RMN du proton est utilisée une séquence simple impulsion de 30°. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.

Pour la RMN du carbone est utilisée une séquence simple impulsion 30° avec un découplage du proton uniquement pendant l'acquisition pour éviter les effets « Overhauser Nucléaire » (NOE) et rester quantitatif. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.

Les mesures de RMN sont réalisées à 25°C.

Température de transition vitreuse des polymères :

La température de transition vitreuse (T_g) est mesurée au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon la norme ASTM D3418 (1999).

Viscosité Mooney :

La viscosité Mooney est mesurée à l'aide d'un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme ASTM D1646 (1999). La mesure se fait selon le principe suivant : l'échantillon analysé à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulé (mis en forme) dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée (100°C). Après 1 minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La viscosité Mooney (ML) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0.83 Newton.mètre).

Préparation des compositions de caoutchouc :

Trois compositions de caoutchouc C1 à C3 sont préparées. On procède pour la fabrication de ces compositions de la manière suivante :

On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C, l'élastomère, puis la silice, l'agent de couplage silane, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure environ 5 min à 6 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 160°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions de caoutchouc C1 à C3 contiennent toutes un élastomère diénique fortement saturé, l'élastomère E1, un système de vulcanisation, une silice et un agent de couplage silane. Elles se différencient les unes des autres par la nature chimique de l'agent de couplage silane.

- 5 Dans la composition de caoutchouc C1, l'agent de couplage silane est un silane polysulfure, le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik. Dans la composition de caoutchouc C2, l'agent de couplage est le S-(octanoyl)mercaptopropyltriéthoxysilane, commercialisé sous le nom de « NXT » par la
- 10 société Momenitive. Dans la composition de caoutchouc C3, l'agent de couplage silane est le « NXT-Z45 » commercialisé par la société Momenitive.

- Les compositions de caoutchouc C1 et C2 sont des compositions de caoutchouc non conformes à l'invention, puisque l'agent de couplage silane ne répond pas à la formule (1)
- 15 du silane organofonctionnel. La composition de caoutchouc C3 est une composition de caoutchouc conforme à l'invention, puisque l'agent de couplage est un silane organofonctionnel qui répond à la formule (1).

- Les formulations (en pce) des compositions de caoutchouc C1 à C3 sont décrites dans le tableau 1 (tableau 1).
- 20 Le taux total de soufre est identique pour chacune des compositions de caoutchouc, sachant que dans le cas de la composition de caoutchouc C1, l'agent de couplage « Si69 » relargue du soufre libre au cours de sa réaction avec l'élastomère, ce qui représente une source de soufre disponible pour la vulcanisation, soit 0.3 pce.

- Trois autres compositions de caoutchouc C4 à C6 sont préparées selon le même mode opératoire que les compositions C1 à C3. Elles sont toutes conformes à l'invention, puisqu'elles contiennent toutes un élastomère diénique fortement saturé (E1), un système de vulcanisation, une silice et un agent de couplage silane organofonctionnel de formule (1), le « NXT-Z45 ». Les compositions C4 et C5 se différencient de la composition C3 par le taux de « NXT-Z45 ». La composition C6 se différencie de la composition C3 par le système de
- 30 vulcanisation, puisque l'accélérateur de vulcanisation est un disulfure de thiurame au lieu d'être une sulfénamide. Les formulations (en pce) des compositions de caoutchouc C4 à C6 sont décrites dans le tableau 2 (tableau 2).

- Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées, soit sous forme de plaques (d'une épaisseur allant de 2 à 3 mm) ou fines feuilles de caoutchouc, pour la mesure de leurs
- 35 propriétés physiques ou mécaniques après vulcanisation à 150°C (état cuit), soit sous la forme de profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques.

L'élastomère E1 est un élastomère diénique fortement saturé, copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène préparé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur de 70 L contenant du méthylcyclohexane (64 L), de l'éthylène (5600 g) et du 1,3-butadiène (2948 g), on ajoute du butyloctylmagnésium (BOMAG) en solution dans le méthylcyclohexane et le système catalytique. Le ratio Mg/Nd est de 6.2. Le volume de la solution du système catalytique introduit est de 840 mL, la concentration de la solution du système catalytique en Nd étant 0.0065 M. La température de réaction est régulée à une température de 80°C et la réaction de polymérisation démarre. La réaction de polymérisation se déroule à une pression constante de 8.3 bars. Le réacteur est alimenté tout au long de la polymérisation en éthylène et en 1,3-butadiène dans les proportions molaires 73/27. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré après un stripping à la vapeur d'eau et séchage jusqu'à masse constante. La durée de polymérisation est de 225 minutes. La masse pesée (6.206 kg) permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h). Le copolymère possède une valeur de ML égale à 62.

Le système catalytique est un système catalytique préformé. Il est préparé dans le méthylcyclohexane à partir d'un métallocène, le $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ à 0.0065 mol/L, d'un co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) dont le ratio molaire BOMAG/Nd est égal à 2.2, et d'un monomère de préformation, le 1,3-butadiène dont le ratio molaire 1,3-butadiène/Nd est égal à 90. Le milieu est chauffé à 80°C sur une durée de 5h. Il est préparé selon une méthode de préparation conforme au paragraphe II.1 de la demande de brevet WO 2017093654 A1.

Les résultats des propriétés à la rupture à l'état cuit des compositions de caoutchouc sont consignés dans le tableau 3 et dans le tableau 4.

Le tableau 3 montre que la composition de caoutchouc C3 est la composition de caoutchouc qui présente les meilleures propriétés à la rupture tant à 23°C qu'à 100°C. A la fois les allongements à la rupture et les contraintes à la rupture de la composition de caoutchouc C3 sont respectivement bien supérieurs aux allongements à la rupture et aux contraintes à la rupture des compositions C1 et C2, aussi bien à 23°C qu'à 100°C.

Le tableau 4 montre que l'amélioration des propriétés à la rupture est également obtenue pour des taux d'agent de couplage silane « NXT-Z45 » différents de ceux de la composition C3, ainsi que pour un système de vulcanisation différent.

Tableau 1

Composition	C1	C2	C3
E1 (1)	100	100	100

Silice (2)	38	38	38
Agent de couplage "Si69" (3)	3.1		
Agent de couplage "NXT" (4)		4.2	
Agent de couplage "NXT-Z45" (5)			2.6
DPG (6)	1.2	1.2	1.2
Cire Ozone (7)	1	1	1
Antioxydant 6PPD (8)	2	2	2
Acide stéarique (9)	2	2	2
ZnO (10)	2.5	2.5	2.5
Soufre	1	1.3	1.3
CBS (11)	1	1	1

Tableau 2

Composition	C4	C5	C6
E1 (1)	100	100	100
Silice (2)	38	38	38
Agent de couplage "NXT-Z45" (5)	3.1	4	2.6
DPG (6)	1.2	1.2	1.2
Cire Ozone (7)	1	1	1
Antioxydant 6PPD (8)	2	2	2
Acide stéarique (9)	2	2	2
ZnO (10)	2.5	2.5	2.5
Soufre	1.3	1.3	0.8
CBS (11)	1	1	0.5
TBZTD (12)			0.15

- (1) Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contenant 74% en mole de d'unité éthylène, 19% d'unité butadiène sous la forme de motifs 1,2 et 1,4 et 7% en mole de motif 1,2-cyclohexanediyle, de Tg -44°C
- (2) "Zeosil 1165 MP" de Solvay-Rhodia sous forme de microperles
- (3) Silane liquide triethoxysilylpropyltetrasulfure (TESPT) « Si69 » de la société Evonik
- (4) Silane 3-octanoylthio-1-propyltriethoxysilane (« NXT ») – CAS 220727-26-4 – société

Momentive

(5) Silane Mercapto - Thiocarboxylate Oligomer (« NXT-Z45 ») – CAS 922519-17-3 – société Momentive

(6) Diphenylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys

5 (7) Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax

(8) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phenylènediamine « Santoflex 6PPD » de la société Flexys

(9) Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema

(10) Oxyde de Zinc de grade industriel de la société Umicore

10 (11) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

(12) Disulfure de tétrabenzylthiurame ("Perkacit TBZTD" de la société Flexsys)- CAS 10591-85-2

Tableau 3

Composition	C1	C2	C3
Déformation rupture à 23°C	100	104	126
Contrainte rupture à 23°C	100	100	144
Déformation rupture à 100°C	100	106	149
Contrainte rupture à 100°C	100	112	146

15

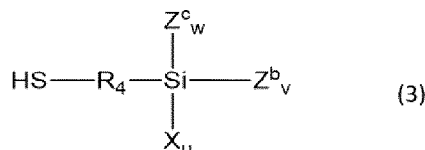
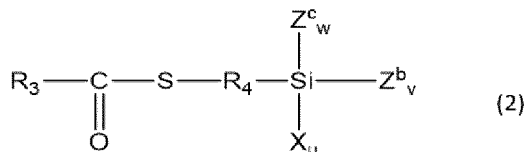
Tableau 4

Composition	C3	C4	C5	C6
Déformation rupture à 23°C	100	104	108	105
Contrainte rupture à 23°C	100	106	101	100
Déformation rupture à 100°C	100	121	136	109
Contrainte rupture à 100°C	100	111	111	98

Revendications

1. Composition de caoutchouc qui comprend :

- un élastomère diénique fortement saturé qui est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène qui comprend des unités éthylène qui représentent plus de 50% en moles des unités monomères du copolymère,
 - un système de vulcanisation,
 - une charge renforçante qui contient une silice,
 - et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe hydroxyalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique et répondant à la formule (1) $(A)_p(B)_q$ (1)
- dans laquelle A et B représentent respectivement un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2) et un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)



dans lesquelles

R_3 est choisi parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié, un alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié,

chaque R_4 est indépendamment choisi parmi les groupes divalents hydrocarbonés saturés en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaires ou ramifiés,

chaque Z^{b} qui forme une structure de pontage entre un atome de silicium d'un motif et un atome de silicium d'un autre motif, ces motifs pouvant être identiques ou différents, est choisi indépendamment parmi $(-\text{O}-)_{0,5}$ et $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-]_{0,5}$ avec les symboles R^0 , identiques ou différents, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$ et f étant un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15,

chaque Z^{c} qui forme une structure cyclique avec l'atome de silicium d'un motif est un groupe de formule $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-]_{0,5}$ avec R^0 et f tels que définis précédemment, chaque X est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un groupe alcoyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ et un groupe de formule $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-$ avec R^0 et f tels que définis précédemment,

avec $u+v+2w=3$, u étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3, v étant un nombre égal à 1, 2 ou 3

et w étant un nombre égal à 0 ou 1,

p est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20,

q est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20.

2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes dont un est le 1,3-butadiène, de préférence le 1,3-butadiène.
3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au moins 60% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé, préférentiellement au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé, plus préférentiellement au moins 70% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.
4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au plus 90% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé, préférentiellement au plus 85% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle les unités éthylène dans l'élastomère diénique fortement saturé représentent au plus 80% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle l'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère statistique.
7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle la silice représente plus de 50% en masse de la charge renforçante, préférentiellement plus de 85% en masse de la charge renforçante.
8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle R₃ dans la formule (2) est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les alkyles en C₁-C₁₀ et les alcényles en C₂-C₁₀, préférentiellement est un alkyle en C₆-C₈ linéaire, plus préférentiellement est heptyle.
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle chaque R₄ dans les formules (2) et (3) est indépendamment un alkylène en C₁-C₄ linéaire, préférentiellement propylène.
10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule (—O—)_{0,5}, [—OCH₂CH₂CH₂O—]_{0,5}, [—OCH₂CH₂CH₂CH₂O—]_{0,5} et [—OCH₂CH(CH₃)CH₂O—]_{0,5}, préférentiellement est de formule (—O—)_{0,5} ou [—OCH₂CH(CH₃)CH₂O—]_{0,5}.
11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le

groupe constitué par les motifs de formule $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$, préférentiellement est de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.

12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle chaque X dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy, méthyle, éthyle, 3-hydroxypropoxy, 3-hydroxy-2-méthylpropoxy et 4-hydroxybut-1-oxy, préférentiellement chaque X dans les formules (2) et (3) est identique et est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy.
13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 20 à 80 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 80 à 20%, préférentiellement le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 40 à 60 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 60 à 40%, plus préférentiellement le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués allant de 50 à 55 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes allant de 50 à 45%.
14. Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, préférentiellement dans sa bande de roulement.