

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 136 473**

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

②1 N° d'enregistrement national : **22 05730**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 23/08** (2022.01), C 08 L 47/00, B 60 C 1/00,
C 08 F 210/02, 236/06, C 08 K 3/36

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.06.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.12.23 Bulletin 23/50.

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 Société en commandite par
actions — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : ARAUJO DA SILVA José-Carlos,
PRAS Maxime, FERRAND Thomas et MAMMERI
Kahina.

⑦3 Titulaire(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.*

⑦4 Mandataire(s) : *MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.*

⑤4 Composition de caoutchouc comprenant un élastomère diénique fortement saturé.

⑤7 La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé, une charge renforçante, un système de vulcanisation et un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée présentant une Tg comprise entre 50°C et 120°C, un taux de proton aliphatique supérieur ou égal à 95% et une masse molaire moyenne en nombre (Mn) inférieure ou égale à 800 g/mol; l'élastomère diénique fortement saturé étant un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène dans lequel les unités éthylène représentent au moins 50% en mole des unités monomères du copolymère.

FR 3 136 473 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de caoutchouc comprenant un élastomère diénique fortement saturé

Domaine technique

[0001] Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc à base d'élastomère diénique fortement saturé destinées à être utilisées dans un pneumatique, notamment dans sa bande de roulement.

Technique antérieure

[0002] L'utilisation d'élastomère diénique fortement saturé est connue dans l'art antérieur. Par exemple, la Demanderesse a décrit des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène et leur application dans une bande de roulement d'un pneu dans le document WO2014114607A1. Ce document indique que l'utilisation de ces copolymères en bande de roulement a pour effet de conférer de bonnes propriétés de résistance à l'usure et de résistance au roulement au pneumatique. Dans WO2020128250A1, la Demanderesse a mis en évidence que l'association d'un système plastifiant spécifique à des copolymères fortement insaturés permet d'améliorer la performance d'adhérence du pneumatique, voire de décaler le compromis entre l'adhérence et la résistance au roulement.

[0003] Dans le domaine des plastifiants et en particulier des résines plastifiantes, certains documents de la Demanderesse mentionnent l'utilisation de résines de haute Tg à titre de plastifiants dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques à base d'un élastomère de type SBR afin de décaler l'équilibre existant entre diverses performances recherchées pour le pneu, parmi lesquelles la résistance à l'usure et l'adhésion sur sol humide. On peut par exemple citer le document WO2013/039498 A1.

[0004] Néanmoins, les manufacturiers de pneumatiques cherchent toujours des solutions pour améliorer les performances des pneus ou décaler l'équilibre de leurs propriétés. Dans le domaine discuté plus haut des pneus comprenant un élastomère diénique fortement saturé en bande de roulement, il existe toujours un besoin de disposer de compositions de caoutchouc qui confèrent au pneu des propriétés de résistance au roulement améliorées sans pénaliser les autres propriétés telles que l'adhérence sur le sol, en particulier sur un sol humide.

Exposé de l'invention

[0005] La Demanderesse a trouvé une composition de caoutchouc qui permet de répondre à ce besoin dans le domaine d'application des élastomères diéniques fortement saturés aux compositions de caoutchouc pour le pneu, et en particulier pour la bande de roulement. Tout particulièrement, la Demanderesse a trouvé une composition de ca-

outchouc qui associe l'utilisation d'un élastomère diénique fortement saturé à l'utilisation d'une résine de haute Tg, et qui confère au pneu, contre toute attente, de bonnes propriétés de résistance au roulement et un compromis de propriétés résistance au roulement / adhérence sur un sol humide décalé, notamment avec des propriétés d'adhérence sur sol humide améliorées par rapport à l'utilisation combinée d'un élastomère diénique de type SBR et d'une même résine de haute Tg.

[0006] Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'au moins

- [0007] – une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé,
- une charge renforçante,
- un système de vulcanisation et
- un système plastifiant comprenant une résine de haute Tg.

[0008] Un autre objet de l'invention est un bandage pneumatique ou non-pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention, de préférence dans sa bande de roulement.

Résumé de l'invention

[0009] L'invention, décrite plus en détails ci-après, a pour objet au moins l'une des réalisations énumérées aux points suivants :

[0010] 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins

- une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé, lequel élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène dans lequel les unités éthylène représentent au moins 50% en mole des unités monomères du copolymère,
- une charge renforçante,
- un système de vulcanisation et
- un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée de haute Tg (température de transition vitreuse), éventuellement hydrogénée, présentant
 - une Tg comprise entre 50°C et 120°C, la Tg étant mesurée selon la méthode normalisée décrite plus bas,
 - un taux de proton aliphatique supérieur ou égal à 95%, le taux de proton aliphatique étant mesuré par RMN selon la méthode normalisée décrite plus bas, et
 - une masse molaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à 800 g/mol, la Mn étant mesurée selon la méthode décrite plus bas.

[0011] 2. Composition de caoutchouc selon la réalisation 1, dans laquelle les unités éthylène représentent au moins 50% et au plus 95% en mole des unités monomères du copolymère.

- [0012] 3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle les unités éthylène représentent au moins 65% en mole des unités monomères du copolymère diénique fortement saturé, de préférence de 65% à 90% en mole des unités monomères du copolymère.
- [0013] 4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène ou le β -farnésène, ou un mélange de myrcène et de β -farnésène, de préférence le 1,3-butadiène.
- [0014] 5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.
- [0015] 6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le copolymère est statistique.
- [0016] 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé varie dans un domaine allant de 60 à 100 pce, de préférence de 80 à 100 pce et de manière très préférentielle de 90 à 100 pce.
- [0017] 8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée de haute Tg est compris dans un domaine allant de 10 à 120 pce, de préférence de 20 à 110 pce et encore plus préférentiellement de 20 à 80 pce.
- [0018] 9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente une Tg comprise dans un domaine allant de 55°C à 110°C, plus préférentiellement de 60°C à 100°C.
- [0019] 10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente une Tg comprise dans un domaine allant de 60°C à 90°C.
- [0020] 11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente une masse molaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 250 g/mol et inférieure ou égale à 600 g/mol, de préférence inférieure ou égale à 500 g/mol.
- [0021] 12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente une valeur d'indice de polydispersité ($IP = M_w/M_n$) d'au plus 2,0, de préférence d'au plus 1,8.
- [0022] 13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton aliphatique mesuré par RMN (méthode normalisée) d'au moins 97%.
- [0023] 14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton ali-

phatique mesuré par RMN (méthode normalisée) d'au moins 99%.

- [0024] 15. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton aromatique mesuré par RMN (méthode normalisée) inférieur à 5%.
- [0025] 16. Composition de caoutchouc selon la réalisation précédente dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique mesuré par RMN (méthode normalisée) allant de 0% à 4%, de préférence de 0% à 2%.
- [0026] 17. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine de haute Tg présente un taux de proton éthylénique mesuré par RMN (méthode normalisée) inférieur à 5%.
- [0027] 18. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la résine présente un taux de proton éthylénique mesuré par RMN (méthode normalisée) inférieur ou égal à 3%.
- [0028] 19. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le système plastifiant comprend en outre au moins une huile plastifiante ou au moins une résine hydrocarbonée de Tg inférieure à 50°C, ou encore au moins une huile plastifiante et une résine hydrocarbonée de Tg inférieure à 50°C.
- [0029] 20. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux total de plastifiants constituant le système plastifiant est supérieur ou égal à 10 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 10 à 120 pce.
- [0030] 21. Composition de caoutchouc selon la réalisation précédente dans laquelle le taux total de plastifiants constituant le système plastifiant est compris dans un domaine allant de 20 à 120 pce, de préférence de 20 à 110 pce.
- [0031] 22. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend au moins une silice, un noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone.
- [0032] 23. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend une silice à titre de charge renforçante majoritaire.
- [0033] 24. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 200 pce, de préférence de 40 à 160 pce.
- [0034] 25. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 50 à 160 pce.
- [0035] 26. Bandage pneumatique ou non-pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes.
- [0036] 27. Bandage pneumatique ou non-pneumatique selon la réalisation précédente comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à

26 dans tout ou partie de sa bande de roulement.

Définitions

- [0037] Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.
- [0038] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.
- [0039] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.
- [0040] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".
- [0041] Dans la présente demande, on entend par "l'ensemble des unités monomères de l'élastomère" ou "la totalité des unités monomères de l'élastomère" tous les motifs de répétitions constitutifs de l'élastomère qui résultent de l'insertion des monomères dans la chaîne élastomère par polymérisation. Sauf indication contraire, les teneurs en une unité monomère ou motif de répétition dans l'élastomère diénique fortement saturé sont données en pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère.
- [0042] Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. Au contraire, un composé "minoritaire" est un composé qui ne représente pas la fraction

massique la plus grande parmi les composés du même type. De préférence par majoritaire, on entend une proportion massique de plus de 50% ; lorsque le composé représente 100% massique, il est également qualifié de "majoritaire".

[0043] 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. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

[0044] Sauf indication différente, comme c'est le cas dans les exemples présentés plus bas, les valeurs de température de transition vitreuse (Tg) décrite dans la présente sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

Description détaillée de l'invention

I-1 Matrice élastomère

[0045] Par "matrice élastomère", on entend l'ensemble des élastomères de la composition.

[0046] Selon l'invention, la matrice élastomère comprend majoritairement au moins un élastomère diénique fortement saturé, à savoir un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène (ci-après dénommé "le copolymère").

[0047] L'élastomère diénique fortement saturé, utile aux besoins de l'invention est un copolymère, de préférence statistique. On entend de manière connue par "copolymère statistique" un copolymère dans lequel la distribution séquentielle des unités monomères obéit à une loi statistique connue.

[0048] L'élastomère diénique fortement saturé, utile aux besoins de l'invention est un copolymère 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 au moins 50% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère. La proportion maximale des unités éthylène est fixée par la nature élastomère du polymère, cette proportion est de préférence au plus 95% en mole, plus préférentiellement au plus 90% en mole. Ainsi, selon un mode de réalisation, les unités éthylène représentent de 50% à 95% en mole des unités monomères du copolymère diénique fortement saturé.

[0049] De préférence, l'élastomère diénique fortement saturé comprend au moins 65%

molaire d'unité éthylène. Autrement dit, les unités éthylène représentent préférentiellement au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé. De manière plus préférentielle, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 65% à 90% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

- [0050] L'élastomère diénique fortement saturé selon l'invention étant un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, il 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.
- [0051] Les unités 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ayant 4 à 24 atomes de carbone.
- [0052] A titre de 1,3-diène convient notamment le butadiène, l'isoprène, les 2,3-di(alkyle en C₁ à C₅)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène ou le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, les aryl-1,3-butadiène tels que le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène. A titre de 1,3-diène convient également un 1,3-diène de formule CH₂=CR-CH=CH₂, dans laquelle R représente une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone, tel que par exemple un monoterpène (C₁₀H₁₆) linéaire, comme le myrcène, un sesquiterpène (C₁₅H₂₄) linéaire, comme le β-farnésène etc....
- [0053] L'élastomère diénique fortement saturé est de préférence un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène parmi 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène, le β-farnésène et un mélange de myrcène et de β-farnésène.
- [0054] De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou l'isoprène, plus préférentiellement le 1,3-butadiène, auquel cas l'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, de préférence statistique.
- [0055] Selon l'invention, en particulier lorsque le premier 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-butadiène et d'au moins un autre 1,3-diène, le l'élastomère diénique fortement saturé peut contenir en outre des motifs 1,2-cyclohexanediyle. La présence de ces structures cycliques dans le copolymère résulte d'une insertion très particulière de l'éthylène et de 1,3-butadiène lors de la polymérisation. La teneur en motifs 1,2-cyclohexanediyle dans le copolymère varie selon les teneurs respectives en éthylène et en 1,3-butadiène dans le copolymère. Le copolymère contient de préférence moins de 15% en mole d'unités de motif 1,2-cyclohexanediyle.
- [0056] L'élastomère diénique fortement saturé utile aux besoins de l'invention, 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, ainsi que WO2020070442, WO2020070443 et WO2020074804 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. L'élastomère diénique fortement saturé est statistique selon un mode de réalisation de l'invention.

[0057] L'élastomère diénique fortement saturé utile aux besoins de l'invention peut être constitué d'un mélange d'élastomères diéniques fortement saturés qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures.

[0058] Selon l'invention, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc est de préférence d'au moins 50 parties en poids pour cent parties d'élastomère de la composition de caoutchouc (pce). De préférence encore, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc varie dans un domaine allant de 60 à 100 pce, préférentiellement 80 à 100 pce. De manière plus préférentielle, il varie dans un domaine allant de 90 à 100 pce.

[0059] A titre complémentaire, la matrice élastomère de la composition de l'invention peut comprendre au moins un autre élastomère, à titre minoritaire. Notons en particulier les élastomères diéniques connus de l'homme du métier pour leur utilisation dans le domaine des pneumatiques, tels qu'un polybutadiène (en abrégé "BR"), un polyisoprène (IR) de synthèse, du caoutchouc naturel (NR), un copolymère de butadiène comme un copolymère de butadiène-styrène (SBR), un copolymère d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

I-2 Plastifiant spécifique

[0060] Résine de haute Tg

[0061] La composition de l'invention comprend au moins une résine hydrocarbonée présentant une Tg comprise entre 50 °C et 120°C, dite à "haute Tg", et une masse molaire moyenne en nombre (Mn) inférieure ou égale à 800 g/mol.

[0062] De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée de haute Tg présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes :

[0063] - une Tg comprise dans un domaine allant de 55°C à 110°C, plus préférentiellement de 60°C à 100°C, et plus préférentiellement encore de 60°C à 90°C;

[0064] - une masse molaire moyenne en nombre (Mn) supérieure ou égale à 150 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 250 g/mol et inférieure ou égale à 600 g/mol, plus

- préférentiellement supérieure ou égale à 250 g/mol et inférieure ou égale à 500 g/mol ;
- [0065] - une valeur d'indice de polydispersité ($IP = M_w/M_n$) d'au plus 3,0, de préférence d'au plus 2,0, préférentiellement d'au plus 1,8.
- [0066] Plus préférentiellement, cette résine plastifiante hydrocarbonée de haute Tg présente l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus.
- [0067] La Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (M_w , M_n et IP) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").
- [0068] Les résines hydrocarbonées selon l'invention peuvent être aliphatiques ou encore du type mixte aliphatique/ aromatique, c'est-à-dire que les résines hydrocarbonées selon l'invention comprennent des unités constitutionnelles aliphatiques ou encore des unités constitutionnelles aliphatiques et des unités constitutionnelles aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole.
- [0069] Les résines hydrocarbonées selon l'invention peuvent être issues de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères parmi les monomères aromatiques et les monomères aliphatiques. Les résines hydrocarbonées peuvent avoir subi une hydrogénation partielle ou totale à l'issue de la polymérisation.
- [0070] Selon un mode de réalisation, la résine plastifiante hydrocarbonée de haute Tg selon l'invention est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C_5 , les résines d'homopolymères ou copolymères du styrène, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C_9 (ou plus généralement d'une coupe C_8 à C_{10}), et les mélanges de ces résines. Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène.
- [0071] Selon un mode de réalisation de l'invention, la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton aliphatique d'au moins 97%. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton aliphatique d'au moins 99%.
- [0072] Selon l'un quelconque des modes de réalisation, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente préférentiellement un taux de proton aromatique inférieur à 5%, de préférence compris dans un domaine allant de 0% à 4%, de

préférence de 0% à 2%.

- [0073] Selon l'un quelconque des modes de réalisation, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente préférentiellement un taux de proton éthylénique inférieur à 5%, de préférence compris dans un domaine allant de 0% à 3%.
- [0074] Le taux de proton aliphatique, le taux de proton aromatique (%HA) et le taux de proton éthylénique (%HE) sont mesurés par RMN ¹ H. Cette détermination est réalisée par rapport à l'ensemble des signaux détectés. Ainsi, les résultats obtenus sont exprimés en % d'aire de pic.
- [0075] Les échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) à raison d'environ 10mg de résine dans environ 1 mL de solvant. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz Bruker équipé d'une sonde "large bande" BBO z-grad 5 mm Bruker. L'expérience RMN ¹ H utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 accumulations sont réalisées à température ambiante. Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du chloroforme deutéré ; δppm ¹ H à 7,20 ppm. Les signaux RMN ¹ H des protons aromatiques sont situés entre 8,5ppm et 6,2ppm. Les protons éthyléniques quant à eux engendrent des signaux entre 6,2ppm et 4,5ppm. Enfin, les signaux correspondant aux protons aliphatiques sont situés entre 4,5ppm et 0ppm. Les aires de chaque catégorie de protons sont rapportées à la somme de ces aires pour ainsi donner une répartition en % d'aire de chaque catégorie de protons.
- [0076] Des résines utilisables dans le cadre de l'invention sont disponibles commercialement, par exemple vendues par la société Kolon Industries sous la dénomination "SU-640" (Tg = 83°C, 100% aliphatique, Mn 398g/mol).
- [0077] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le taux de résine plastifiante hydrocarbonée de haute Tg est avantageusement supérieur ou égal à 10 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 10 pce à 120 pce, préférentiellement de 20 à 120 pce, préférentiellement encore de 20 pce à 110 pce ou encore de 20 à 80 pce.
- [0078] La résine plastifiante hydrocarbonée de haute Tg peut être un mélange de plusieurs résines plastifiantes hydrocarbonées de haute Tg telles que décrites plus haut.
- [0079] Le système plastifiant selon l'invention peut comprendre outre la résine plastifiante hydrocarbonée de haute Tg, au moins une huile plastifiante ou au moins une résine hydrocarbonée de Tg inférieure à 50°C, ou encore au moins une huile plastifiante et une résine hydrocarbonée de Tg inférieure à 50°C. Ces plastifiants sont bien connus de l'homme du métier et disponibles commercialement.
- [0080] Le taux total de plastifiants (résine plastifiante hydrocarbonée de haute Tg, huile plastifiante, résine hydrocarbonée de Tg inférieure à 50°C) constituant le système plastifiant est supérieur ou égal à 10 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 10 à 120 pce. Selon certains modes le taux total de plastifiants constituant le

système plastifiant est compris dans un domaine allant de 20 à 120 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 20 à 110 pce.

I-3 Charge renforçante

- [0081] La composition selon l'invention comprend une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, de l'alumine, ou encore un coupage de ces deux types de charge. Plus particulièrement, la charge renforçante comprend au moins une silice, un noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone.
- [0082] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs dits de grade pneumatique. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un « masterbatch » (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).
- [0083] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.
- [0084] La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil 7000" et "Ultrasil 7005" de la société Degussa, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Solvay, la silice "Hi-Sil EZ150G" de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.
- [0085] La composition selon l'invention peut optionnellement également contenir des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité de la composition, d'améliorer sa

faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des acides gras, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables. On peut utiliser notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

- [0086] Dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 1 et 20 pce. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante.
- [0087] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.
- [0088] L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.
- [0089] Pour les besoins de l'invention, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est de 5 à 200 pce, plus préférentiellement de 40 à 160 pce. En dessous de 5 pce de charge, la composition pourrait ne pas être suffisamment renforcée tandis qu'au-dessus de 200 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance au roulement.
- [0090] De préférence, on utilise la silice comme charge majoritaire, de préférence, selon un taux allant de 50 à 160 pce, plus préférentiellement de 60 à 150 pce, et, optionnellement, du noir de carbone. Le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est alors utilisé de manière minoritaire, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce, plus préférentiellement de 0,5 à 10 pce, notamment de 1 à 5 pce.

I-4 Système de réticulation

- [0091] Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.
- [0092] De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de

manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

[0093] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,2 pce et 10 pce, plus préférentiellement entre 0,3 et 5 pce. L'accélérateur ou le mélange d'accélérateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce.

[0094] On peut utiliser comme accélérateur, 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, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

I-5 Additifs possibles

[0095] La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

[0096] Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" ou non réticulé (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

[0097] I-6 Préparation de la composition de caoutchouc

[0098] La composition conforme à l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive"), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, la charge renforçante, les éventuels autres

additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge éventuelle à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation. La phase non-productive peut être réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

[0099] - une seconde phase de travail mécanique (phase dite " productive "), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

[0100] De telles phases sont amplement connues de l'homme du métier.

[0101] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée (ou co-extrudée avec une autre composition de caoutchouc) sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable dans un pneu, par exemple comme bande de roulement. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0102] La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.

[0103] La réticulation (ou cuisson), le cas échéant 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 réticulation adopté et de la cinétique de réticulation de la composition considérée.

I-7 Pneumatique

[0104] La présente invention a également pour objet un bandage pneumatique ou non-pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention.

[0105] De préférence, la composition selon l'invention est présente au moins dans la bande de roulement du bandage pneumatique ou non-pneumatique selon l'invention.

[0106] 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.

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II.1 Tests et mesures :

[0107] II.1-1 Détermination de la microstructure des élastomères :

[0108] La microstructure des élastomères est déterminée par analyse RMN ^1H , supplée par l'analyse RMN ^{13}C 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.

[0109] 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.

[0110] 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.

[0111] 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 (CDCl_3). 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 ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisante.

[0112] Les échantillons solubles sont mis en solution dans un solvant deutéré (environ 25mg d'élastomère dans 1mL), en général du chloroforme deutéré (CDCl_3). Le solvant ou coupage de solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier.

[0113] Dans les deux cas (échantillon soluble ou échantillon gonflé):

[0114] 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.

[0115] 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.

[0116] Les mesures de RMN sont réalisées à 25°C.

II.1-2 Détermination de la viscosité Mooney

[0117] La viscosité Mooney ML(1+4) à 100 °C est mesurée selon la norme ASTM D 1646.

[0118] Un consistomètre oscillant est utilisé tel que décrit dans la norme ASTM D 1646. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e. avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100 °C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation est mesuré. La plasticité Mooney ML(1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 N.m).

II.1-3 Mesure des propriétés dynamiques :

Propriétés dynamiques

[0119] Les propriétés dynamiques $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz. On effectue un balayage en température de -80°C à +100°C avec une rampe de +1,5°C/min, sous une contrainte de 0,7 MPa.

[0120] L'hystérèse en température est déterminée en prenant l'intégrale de l'angle de perte ($\tan(\delta)$) dans l'intervalle [-30°C ; 0°C] sur un balayage en température à une contrainte imposée de 0,7MPa. Cette mesure est un descripteur de l'adhérence du pneu sur le sol mouillé ou humide. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de l'intégrale de l'angle de perte dans l'intervalle [-30°C ; 0°C] de l'échantillon / valeur de l'intégrale de l'angle de perte dans l'intervalle [-30°C ; 0°C] du témoin) * 100. De cette façon, une valeur plus basse représente une diminution de la performance en adhérence sur sol mouillé (c'est-à-dire une valeur de l'intégrale de l'angle de perte dans l'intervalle [-30°C ; 0°C] plus faible) tandis qu'une valeur plus élevée représente une meilleure performance en adhérence sur sol mouillé (c'est-à-dire une valeur de l'intégrale de l'angle de perte dans l'intervalle [-30°C ; 0°C] plus élevée).

[0121] L'hystérèse en déformation est déterminée en prenant la valeur maximale de l'angle de perte sur un balayage retour à partir d'un balayage en déformation à 23°C allant de 0,01% à 100% de déformation crête-crête. Cette mesure est un descripteur de l'hystérèse et donc une indication de la propriété de résistance au roulement du pneu. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C du témoin / valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C de l'échantillon) * 100. De cette façon, une valeur

plus basse représente une diminution de la performance en hystérèse (c'est-à-dire une augmentation de l'hystérèse) tandis qu'une valeur plus élevée représente une meilleure performance en hystérèse (c'est-à-dire une hystérèse plus faible).

II.2 Préparation des compositions de caoutchouc :

- [0122] Les compositions de caoutchouc dont le détail de la formulation figure dans le tableau 1, ont été préparées de la manière suivante :
- [0123] On introduit l'élastomère dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C. Lorsque la température atteint 100°C, on introduit la moitié de la silice et de la résine, ainsi que le noir de carbone et l'agent de couplage. L'autre moitié de la silice et de la résine, l'huile ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du soufre et des accélérateurs de vulcanisation, sont introduites à 120°C. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de " tombée " de 160°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et les accélérateurs de vulcanisation sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple une dizaine de minutes).
- [0124] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur 2 à 3mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leur propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'une bande de roulement pour pneumatique.

Préparation de l'élastomère

- [0125] L'élastomère (EBR) est préparé selon le mode opératoire suivant :
- [0126] L'élastomère EBR est préparé en présence d'un système catalytique à base d'un métallocène $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ et d'un co-catalyseur, le butyloctylmagnésium, selon le mode opératoire suivant :
- [0127] Dans un réacteur contenant du méthylcyclohexane, on ajoute le co-catalyseur (0.36 mmol/L), puis le métallocène (0.07 mmol/L). La durée d'alkylation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. Ensuite, l'éthylène et le 1,3-butadiène sont ajoutés de manière continue dans les quantités molaires respectives de 80% et 20% dans le réacteur. La polymérisation est conduite à 80°C sous une pression de 8 bars. 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 par séchage en étuve sous vide jusqu'à masse constante (Méthode conforme à celle de la demande de brevet WO2020/212184 A1).

[0128] [Tableaux1]

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Elastomère (1)	100	100	100			
Elastomère (2)				100	100	100
Noir de Carbone (3)	2	2	2	2	2	2
Silice (4)	96	96	96	96	96	96
Silane (5)	8	8	8	8	8	8
Plastifiant (6)	15	15	15	15	15	15
Plastifiant (7)	30			30		
Plastifiant (8)		30			30	
Plastifiant (9)			30			30
DPG (10)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Cire Ozone (11)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
6PPD (12)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
TMQ (13)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Acide stéarique (14)	3	3	3	3	3	3
ZnO (15)	1	1	1	1	1	1
CBS (16)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Soufre	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

[0129]

1. Élastomère EBR : taux d'éthylène de 77,1% molaire, taux de butadiène de 22,9%mol dont 10%mol de motifs 1,2-, 5,3%mol de motifs 1,4- et 7,6%mol cycles, avec un Mooney ML(1+4) à 100°C de 85 et une Tg -40 °C
2. Élastomère SBR : 27% poids styrène et 24%mol par rapport à la partie diénique de motifs 1,2-butadiène, avec un Mooney ML(1+4) à 100°C de 54 et une Tg=-48°C
3. Noir ASTM N234 de la société CABOT
4. "Zeosil 1165 MP" de Solvay-Rhodia sous forme de micropertes
5. Silane liquide triéthoxysilylpropyltétrasilfure (TESPT) « Si69 » de la société Evonik
6. Triocetyl phosphate (tri-2-ethylhexyl phosphate) « Disflamoll TOF » de la société Lanxess(Tg = -110°C)
7. Résine « Escorez 5600 » de la société Exxon Mobil (Tg = 55°C, 90% aliphatique, Mn 500g/mol)
8. Résine « R2495 » du fournisseur PINOVA (Tg = 93°C, 96% aliphatique, Mn 869g/mol)
9. Résine « SU-640 » de la société Kolon Industries (Tg = 83°C, 100% aliphatique, Mn 398g/mol)
10. Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys
11. Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax
12. Santoflex 6PPD de la société FLEXSYS
13. 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline (TMO) de la société Lanxess
14. Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
15. Oxyde de Zinc de grade industriel de la société Umicore
16. N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

[0130] Les caractéristiques des résines, ingrédients 7 à 9 sont exposées dans le tableau 2.

[0131] [Tableaux2]

Nom	Tg	Mn	IP	% Aliphatique	% Aromatique	% Ethylène
« Escorez 5600 » résine (7)	55°C	500g/mol	1.6	90%	10%	-
“R2495” résine (8)	93°C	869g/mol	1.32	96%	1%	3%
“SU-640” résine (9)	83°C	398g/mol	1.65	100%	-	-

II.3 Résultats :

[0132] Les résultats figurent dans le tableau 3.

[0133] [Tableaux3]

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Récapitulatif des composants élastomères et résines						
EBR (1a)				100	100	100
SBR (1b)	100	100	100			
Résine (7)	30			30		
Résine (8)		30			30	
Résine (9)			30			30
Résultats						
tan(δ)max à 23°C	100	91	105	100	89	110
Int. tan(δ) [-30°C ; 0°C]	100	93	87	100	106	109

[0134] La composition C1 est le témoin pour les compositions C2 et C3 à base de SBR, la composition C4 est le témoin pour les compositions C5 et C6 à base de EBR.

[0135] Les résultats montrent que la composition conforme à l'invention, avec une matrice élastomère est à base d'un EBR et une résine haute Tg à fort taux de proton d'aliphatique, permet contre toute attente de fortement améliorer la performance d'hystérèse (résistance au roulement) tout en améliorant l'adhérence sur sol mouillé.

[0136] La performance d'adhérence sur sol mouillé est dégradée pour les compositions dont la matrice élastomère est à base de SBR de $t_g = -48^\circ\text{C}$ associée à une résine haute Tg à fort taux de proton d'aliphatique (comparaison de C3 par rapport à C1 et C2).

[0137] Les résultats montrent également que lorsque la résine de haute Tg ne présente pas l'ensemble des caractéristiques requises notamment en termes de Mn (Résine (8)), lorsque la matrice élastomère est à base d'un EBR, l'amélioration en performance d'hystérèse est moindre et le compromis adhérence sur sol mouillé / hystérèse est dégradé par rapport une composition comprenant une résine de haute Tg conforme à l'invention et une matrice élastomère à base d'un EBR (comparaison de C5 par rapport à C4).

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins
- une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé, lequel élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène dans lequel les unités éthylène représentent au moins 50% en mole des unités monomères du copolymère,
 - une charge renforçante,
 - un système de vulcanisation et
 - un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée de haute Tg (température de transition vitreuse), éventuellement hydrogénée, présentant
 - une Tg comprise entre 50°C et 120°C, mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999),
 - un taux de proton aliphatique supérieur ou égal à 95%, mesuré par RMN selon la méthode normalisée décrite dans la description, et
 - une masse molaire moyenne en nombre (Mn) inférieure ou égale à 800 g/mol, mesurée selon la méthode décrite dans la description.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle les unités éthylène représentent au moins 50% et au plus 95% en mole des unités monomères du copolymère, de préférence de 65% à 90%.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène, le β -farnésène, ou un mélange de myrcène et de β -farnésène, de préférence le 1,3-butadiène ou l'isoprène.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé varie dans un domaine allant de 60 à 100 pce, de préférence de 80 à 100 pce, de manière très préférentielle de 90 à 100 pce.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée de haute Tg est compris dans un domaine allant de 10 à 120 pce, de préférence de 20 à 110 pce.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications

précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente une Tg comprise dans un domaine allant de 55°C à 110°C, plus préférentiellement de 60°C à 100°C.

- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente une masse molaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 250 g/mol et inférieure ou égale à 600 g/mol.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente une valeur d'indice de polydispersité ($IP = M_w/M_n$) d'au plus 2,0, de préférence d'au plus 1,8.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton aliphatique mesuré par RMN (méthode normalisée) d'au moins 97%.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton aliphatique mesuré par RMN (méthode normalisée) d'au moins 99%.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée de haute Tg présente un taux de proton aromatique inférieur à 5%.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend une silice à titre de charge renforçante majoritaire.
- [Revendication 14] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 50 à 160 pce.
- [Revendication 15] Bandage pneumatique ou non-pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 907109
FR 2205730

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	FR 3 104 595 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 18 juin 2021 (2021-06-18)	1-6, 8-15	C08L23/08 C08L47/00
A	* alinéa [0001] - alinéa [0007] * * exemple T2; tableau 1 * -----	7	B60C1/00 C08F210/02 C08F236/06
A	FR 3 090 656 A3 (MICHELIN & CIE [FR]) 26 juin 2020 (2020-06-26) * alinéa [0001] - alinéa [0016] * * exemples M1-M5; tableaux 1, 3 * * alinéa [0109] * -----	1-15	C08K3/36
A	FR 3 100 815 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 19 mars 2021 (2021-03-19) * alinéa [0001] - alinéa [0007] * * alinéa [0067] * * exemple C2; tableau 5 * * exemple E2; tableau 3 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B60C C08L C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 janvier 2023		Laïb, Samia	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2205730 FA 907109**

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 **03-01-2023**
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
FR 3104595	A1	18-06-2021	EP	4076983 A1	26-10-2022
			FR	3104595 A1	18-06-2021
			WO	2021123567 A1	24-06-2021

FR 3090656	A3	26-06-2020	CN	113195247 A	30-07-2021
			EP	3898265 A1	27-10-2021
			FR	3090656 A3	26-06-2020
			FR	3090660 A1	26-06-2020
			JP	2022514717 A	14-02-2022
			US	2022073713 A1	10-03-2022
			WO	2020128226 A1	25-06-2020

FR 3100815	A1	19-03-2021	CN	114341252 A	12-04-2022
			EP	4031383 A1	27-07-2022
			FR	3100815 A1	19-03-2021
			JP	2022548611 A	21-11-2022
			WO	2021053296 A1	25-03-2021
