

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 avril 2020 (16.04.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/074807 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 9/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/052341

(22) Date de dépôt international :
03 octobre 2019 (03.10.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1859359 09 octobre 2018 (09.10.2018) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : ARAUJO DA SILVA, José-Carlos ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). CROCHET, Aurore ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). LEMERLE, Frédéric ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23 place des Carmes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC

(57) Abstract: The present invention concerns a rubber composition made from at least natural rubber, an ethylene copolymer and a 1,3-diene, a carbon black and a cross-linking system, wherein the content of carbon black varies from 20 phr to 40 phr, the volume fraction of the carbon black varies from 8% to 15%, the content of copolymer varies from 20 phr to less than 50 phr, the natural rubber content is greater than 50 phr, the copolymer contains more than 50 mol% ethylene. Such a composition provides an improved compromise between the properties of cohesion, rigidity, hysteresis and ozone resistance. Such a composition is preferably used in a sidewall for a tyre.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base au moins de caoutchouc naturel, d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, d'un noir de carbone et d'un système de réticulation, dans laquelle le taux de noir de carbone varie de 20 pce à 40 pce, la fraction volumique du noir de carbone varie de 8% à 15%, le taux de copolymère varie de 20 pce à moins de 50 pce, le taux de caoutchouc naturel est supérieur à 50 pce, le copolymère contient plus de 50% en mole d'éthylène. Une telle composition présente un compromis amélioré entre les propriétés de cohésion, de rigidité, d'hystérèse et de résistance à l'ozone. Une telle composition est utilisée préférentiellement dans un flanc pour pneumatique.



WO 2020/074807 A1

Composition de caoutchouc

Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc comportant
5 un élastomère diénique fortement saturé, en particulier destinées à être utilisées dans un pneumatique, de préférence dans des flancs de pneumatique.

Un 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
10 roulement, deux flancs, le pneumatique étant renforcé par une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets. Un flanc est une couche élastomère disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.

Dans la fabrication conventionnelle d'un pneumatique, les différents composants
constitutifs du sommet, de l'armature de carcasse, des bourrelets et des flancs sont
assemblés pour former un bandage de pneumatique. L'étape d'assemblage est suivie d'une
15 étape de conformation du bandage pour donner la forme torique à l'assemblage avant l'étape de cuisson sous presse. Le flanc d'un pneumatique étant soumis à des cycles de déformation comme la flexion au cours du roulage du pneumatique, la composition de caoutchouc constitutive d'un flanc d'un pneumatique doit être à la fois suffisamment flexible et peu hystérétique.

Le flanc étant aussi exposé à l'action de l'ozone, une composition de caoutchouc qui
constitue un flanc doit présenter de bonnes propriétés de résistance à l'ozone. En vue de
réduire la sensibilité des flancs de pneumatique à l'ozone, il a été proposé dans le document
EP 2 682 423 A1 d'utiliser des élastomères copolymères d'éthylène et de 1,3-diène.
Néanmoins, il apparaît une déchéance des propriétés de cohésion de la composition de
20 caoutchouc dès lors que le taux molaire d'éthylène dans le copolymère est supérieur à 50%.

Il est donc d'intérêt de trouver des compositions de caoutchouc qui présentent un bon
compromis amélioré entre les propriétés de cohésion, de rigidité, d'hystérèse et de
résistance à l'ozone.

La Demanderesse a découvert une composition de caoutchouc comprenant un copolymère
d'éthylène et de 1,3-diène avec une teneur molaire en éthylène supérieure à 50% qui
présente un compromis amélioré entre les propriétés de cohésion, de rigidité, d'hystérèse et
de résistance à l'ozone.

Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base au moins de caoutchouc naturel, d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, d'un noir de carbone et d'un système de réticulation, les unités éthylène dans le copolymère représentant plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère, le taux de noir de carbone dans la composition de caoutchouc variant de 20 pce à 40 pce, la fraction volumique du noir de carbone dans la composition de caoutchouc variant de 8% à 15%, le taux de copolymère dans la composition de caoutchouc variant de 20 pce à moins de 50 pce, le taux de caoutchouc naturel dans la composition de caoutchouc étant supérieur à 50 pce.

Un deuxième objet de l'invention est un flanc de pneumatique qui comporte une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Un autre objet est un pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention, de préférence constitutive des flancs du pneumatique.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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).

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre dans la présente description une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base (par exemple l'élastomère, la charge ou les constituants du système de vulcanisation ou autre additif classiquement utilisé dans une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatique) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition destinée à la fabrication de pneumatique.

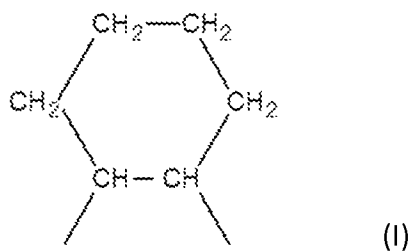
Dans la présente demande, on entend par « l'ensemble des unités monomères de l'élastomère » ou « la totalité des unités monomères de l'élastomère » tous les motifs de répétitions constitutifs de l'élastomère qui résultent de l'insertion des monomères dans la chaîne élastomère par polymérisation. Sauf 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.

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. Sont concernés notamment les élastomères, les plastifiants, les charges ...

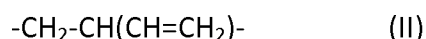
Le copolymère d'éthylène et de 1,3-diène utile aux besoins de l'invention, est un élastomère de préférence statistique, qui comprend des unités éthylène résultant de la polymérisation d'éthylène. De manière connue, l'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne élastomère. Dans le copolymère d'éthylène et de 1,3-diène, les unités éthylène représentent plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère. De préférence, les unités éthylène dans le copolymère représentent plus de 60%, avantageusement plus de 70% en mole des unités monomères du copolymère. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, y compris leur variantes préférentielles, l'élastomère diénique fortement saturé comprend préférentiellement au plus 90% en mole d'unité éthylène.

Le copolymère utile aux besoins de l'invention, également désigné ci-après sous l'appellation d'élastomère diénique fortement saturé, 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. Les unités 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ou d'un mélange de 1,3-diènes, le ou les 1,3-diènes ayant 4 à 12 atomes de carbone, tels que tout particulièrement le 1,3-butadiène et l'isoprène. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (I). 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.



Selon un deuxième mode de réalisation préférentiel de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (II).



Selon un troisième mode de réalisation préférentiel de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (I) et de formule (II).

- 5 Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique fortement saturé est dépourvu d'unités de formule (I). Selon ce quatrième mode de réalisation, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient de préférence des unités de formule (II).

10 Lorsque l'élastomère diénique fortement saturé comprend des unités de formule (I) ou des unités de formule (II) ou encore des unités de formule (I) et 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), de manière plus préférentielle à l'équation (eq. 2), o et p étant calculés sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique
15 fortement saturé.

$$0 < o+p \leq 25 \quad (\text{eq. 1})$$

$$0 < o+p < 20 \quad (\text{eq. 2})$$

20 Selon le premier mode de réalisation, selon le deuxième mode de réalisation de l'invention, selon le troisième mode de réalisation et selon le quatrième mode de réalisation, y compris leurs variantes préférentielles, l'élastomère diénique fortement saturé est préférentiellement un copolymère statistique.

25 L'élastomère diénique fortement saturé, en particulier selon le premier mode de réalisation, selon le deuxième mode de réalisation, selon le troisième mode de réalisation et selon le quatrième mode de réalisation, 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
30 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
35 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.

40 L'élastomère diénique fortement saturé peut être constitué d'un mélange de copolymères d'éthylène et de 1,3-diène qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures.

Selon le premier mode de réalisation de l'invention, selon le deuxième mode de réalisation de l'invention, selon le troisième mode de réalisation et selon le quatrième mode de réalisation, l'élastomère diénique fortement saturé est de préférence un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, de manière plus préférentielle un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène statistique.

La composition de caoutchouc selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre du caoutchouc naturel à un taux supérieur à 50 pce et l'élastomère diénique fortement saturé à taux allant de 20 pce à moins de 50 pce. De préférence, le taux de caoutchouc naturel dans la composition de caoutchouc est supérieur à 55 pce et inférieur ou égal à 80 pce. De manière plus préférentielle, il varie dans un domaine allant de 60 à 80 pce. Quant au taux d'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc, notamment de copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, il varie de préférence de 20 à 40 pce.

La composition de caoutchouc a aussi pour caractéristique essentielle de comprendre un noir de carbone à titre de charge renforçante. Une charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm. Le noir de carbone est présent dans la composition de caoutchouc à un taux allant de 20 à 40 pce et sa fraction volumique dans la composition de caoutchouc varie de 8% à 15%. En deçà de 20 pce de noir de carbone, la quantité de noir de carbone est trop faible pour permettre un renforcement suffisant de la composition de caoutchouc. Au-delà de 40 pce de noir de carbone, la composition de caoutchouc devient trop hystérétique et trop rigide pour une application en tant que flanc de pneumatique. Une fraction volumique de noir de carbone inférieure à 8.0% correspond à une dilution du noir de carbone trop importante qui entraîne une déchéance des propriétés de cohésion. Pour une fraction volumique de noir de carbone supérieure à 15%, la composition de caoutchouc devient trop rigide pour pouvoir être utilisée dans un flanc de pneumatique. De manière connue, la fraction volumique d'un constituant dans une composition de caoutchouc est définie comme étant le rapport du volume de ce constituant sur le volume de l'ensemble des constituants de la composition, étant entendu que le volume de l'ensemble des constituants est calculé par en additionnant le volume de chacun des constituants de la composition. La fraction volumique de noir de carbone dans une composition est donc définie comme le rapport du volume de noir de carbone sur la somme des volumes de chacun des constituants de la composition. Le volume d'un constituant est accessible par le ratio entre la masse du constituant introduit dans la composition de caoutchouc et la densité du constituant. De manière connue, la fraction volumique de noir de carbone pour un taux donné en pce de noir de carbone peut être ajustée par l'introduction dans la composition d'un plastifiant.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). De préférence, le noir de carbone présente une surface spécifique BET allant de 70 m²/g à 100 m²/g. Précisons que la surface spécifique BET peut être mesurée selon la norme ASTM D6556-09 [méthode multipoints (5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P₀ : 0.05 à 0.30]. Convient également comme noir de carbone un mélange de noirs de carbone caractérisé en ce que le mélange de noirs de carbone a une surface spécifique BET allant de 70 m²/g à 100 m²/g. En particulier les noirs de carbone constituant un tel mélange sont des noirs de carbone de grades ASTM différents.

Si la composition de caoutchouc comprend en plus du noir de carbone une autre charge renforçante, le noir de carbone représente préférentiellement plus de 85% en masse de la charge renforçante présente dans la composition de caoutchouc.

Le système de réticulation peut être à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides. De préférence, le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur de vulcanisation. On peut utiliser comme accélérateur de vulcanisation 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 sulfénamides suivants : N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS") et les mélanges de ces composés.

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0.3 pce et 10 pce, plus préférentiellement entre 0.3 et 5 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0.5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0.5 et 5 pce.

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.

La composition de caoutchouc utile aux besoins de l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions

d'élastomères destinées à être utilisées dans un pneumatique, comme par exemple des agents de mise en œuvre, des plastifiants, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants. De préférence, la composition de caoutchouc comprend un plastifiant. Comme plastifiants conviennent tous les plastifiants conventionnellement utilisés dans les pneumatiques. A ce titre, on peut citer les huiles préférentiellement non aromatiques ou très faiblement aromatiques choisis dans le groupe constitué par les huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters.

La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 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 soufre et de l'accélérateur 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 soufre et l'accélérateur 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 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, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de d'un flanc pour pneumatique.

Le pneumatique, autre objet de l'invention, comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention ou bien un flanc qui comporte une composition de caoutchouc conforme à l'invention. De préférence, la composition de caoutchouc est constitutive des flancs du pneumatique conforme à l'invention.

La composition de caoutchouc, le flanc et le pneumatique conformes à l'invention peuvent être à l'état cru (c'est-à-dire avant réticulation) ou à l'état cuit (c'est-à-dire après réticulation).

- 5 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.

10 **II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION**

II.1 Tests et mesures :

II.1-1 Détermination de la microstructure des élastomères :

15 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.

20 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.

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.

25 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.

30 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.

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

35 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.

40 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.

II.1-2 Propriétés dynamiques :

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, à 60°C selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement G^* et le module visqueux G'' à 10% de déformation.

II.1-3 Essais de traction :

Les allongements à la rupture et les contraintes à la rupture sont mesurés par des essais de traction selon la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes ces mesures de traction sont effectuées à 60°C.

II.1-4 Résistance à l'ozone :

La résistance à l'ozone a été évaluée en utilisant le test de trapèze où la fissuration est déterminée après l'allongement de l'échantillon en conditions statiques. Les échantillons soumis à une contrainte sont plus susceptibles de se fissurer. Les échantillons ont une forme en os de chien et ont été coupés avec une matrice et chargés dans un support en forme de V. Le support en V permet d'obtenir des déformations de l'échantillon de 10% à 150%. Le support en V avec les échantillons est placé dans une chambre d'ozone. Les conditions de la chambre d'ozone ont été fixées à 50 parties par cent millions d'ozone (ppcm) et à une température de 38°C pendant 144h. Les résultats des tests de trapèze indiquent l'allongement auquel les premières fissures sont apparues. Plus l'allongement pour lequel les fissures apparaissent est élevé et plus le matériau est résistant à la fissuration sous ozone.

II.2 Préparation des compositions de caoutchouc :

Quatre compositions de caoutchouc T, A, C1 et C2 dont le détail de la formulation figure dans le tableau 1, ont été préparées 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, successivement les élastomères, le noir de carbone ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du soufre et de l'accélérateur de vulcanisation. 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 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et l'accélérateur 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).

5

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 pour constituer un flanc de pneumatique

La composition de caoutchouc T est une composition témoin, composition de caoutchouc traditionnellement utilisées pour des flancs comme l'illustrent de nombreux documents parmi lesquels on peut citer les documents EP 1 462 479 B1, EP 1 975 200 A1, EP 1 033 265 B1, EP 1 357 149 A2, EP 1 231 080 A1 et US 4 824 900. Elle est à base de caoutchouc naturel et de polybutadiène, et de noir de carbone.

Les compositions de caoutchouc A, C1 et C2 contiennent toutes les trois du caoutchouc naturel et un élastomère diénique fortement saturé à des taux respectifs de 60 pce et 40 pce.

Les deux compositions de caoutchouc C1 et C2 sont conformes à l'invention, le taux de noir de carbone étant compris dans le domaine allant de 20 à 40 pce, sa fraction volumique étant comprise dans le domaine allant de 8 à 15%.

La composition de caoutchouc A est une composition non conforme à l'invention, puisque le taux de noir de carbone est supérieur à 40 pce.

L'élastomère diénique fortement saturé (EBR) est préparé selon le mode opératoire suivant : 30 mg de métallocène [$\{Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)\}_2$, le symbole Flu représentant le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$] sont introduits dans une première bouteille Steinie en boîte à gant. Le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium mis au préalable en solution dans 300 ml de méthylcyclohexane dans une seconde bouteille Steinie, est introduit dans la première bouteille Steinie contenant le métallocène dans les proportions suivantes 0.00007 mol/L de métallocène, 0.0004 mol/L de co-catalyseur. Après 10 minutes de contact à température ambiante est obtenue une solution catalytique. La solution catalytique est ensuite introduite dans le réacteur de polymérisation. La température dans le réacteur est alors augmentée à 80°C. Lorsque cette température est atteinte, la réaction démarre par injection d'un mélange gazeux d'éthylène et de 1,3-butadiène (80/20 % molaire) dans le réacteur. La réaction de polymérisation se déroule à une pression de 8 bars. Les proportions de métallocène et de co-catalyseur sont respectivement de 0.00007 mol/L et 0.0004 mol/L. 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.

II.3 Résultats :

Les résultats figurent dans le tableau 1. A l'exception de la note attribuée pour quantifier la sévérité de l'attaque à l'ozone, les résultats sont indiqués en indice de performance par

rapport à un témoin. La valeur du témoin étant arbitrairement fixée à 100, une valeur supérieure à 100 indique une performance améliorée.

5 Les résultats montrent que les compositions de caoutchouc C1 et C2 sont les compositions de caoutchouc qui présentent le meilleur compromis en terme de performance entre les propriétés de rigidité, d'hystérèse, de cohésion et de résistance à l'ozone. Des pneumatiques dont les flancs sont constitués des compositions C1 ou C2 ont des performances tout à fait améliorées et sont particulièrement adaptés pour être montés sur des véhicules de tourisme.

10 En résumé, les compositions de caoutchouc conformes à l'invention et constitutives de flancs d'un pneumatique confèrent au pneumatique des performances améliorées.

Tableau 1

5	Composition de flanc	T Témoin	A Non conforme	C1 Conforme	C2 Conforme
	NR (1)	50	60	60	60
	BR (2)	50			
	EBR (3)		40	40	40
10	Noir de carbone (4)	50	50	37	28
	Plastifiants	20	20	20	20
	Anti-oxydant (5)	5	5	5	5
	Acide stéarique	2	2	2	2
	ZnO	3	3	3	3
15	Accélérateur (6)	1	1	1	1
	Soufre	2	2	2	2
	Fraction volumique de noir de carbone	15%	15%	13%	10%
	Propriétés à cuit				
20	Rigidité	100	82	109	138
	Hystérèse	100	56	94	148
	Cohésion	100	113	118	99
	Résistance ozone				Pas de
25	Allongement minimum	100	180	200	fissure

(1) Caoutchouc naturel

(2) Polybutadiène CB 24 de Lanxess avec 96% (% molaire) de cis

(3) Elastomère à 79% en mole d'unité éthylène, 7% en mole d'unité 1,2-cyclohexanediyle, 8% en mole de motif 1,2 de la partie butadiénique, 6% en mole de motif 1,4 de la partie butadiénique.

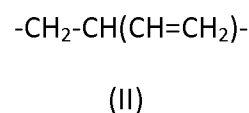
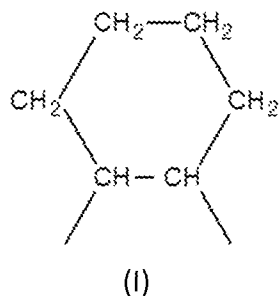
(4) N330

(5) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phenylènediamine ("Santoflex 6-PPD" société Flexsys)

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

Revendications

1. Composition de caoutchouc à base au moins de caoutchouc naturel, d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, d'un noir de carbone et d'un système de réticulation,
 - les unités éthylène dans le copolymère représentant plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère,
 - le taux de noir de carbone dans la composition de caoutchouc variant de 20 pce à 40 pce,
 - la fraction volumique du noir de carbone dans la composition de caoutchouc variant de 8% à 15%,
 - le taux de copolymère dans la composition de caoutchouc variant de 20 pce à moins de 50 pce,
 - le taux de caoutchouc naturel dans la composition de caoutchouc étant supérieur à 50 pce.
2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle les unités éthylène dans le copolymère représentent plus de 60%, de préférence plus de 70% en mole des unités monomères du copolymère.
3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans laquelle le taux de copolymère varie dans un domaine allant de 20 à 40 pce.
4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le taux de caoutchouc naturel dans la composition de caoutchouc est supérieur à 55 pce et inférieur ou égal à 80 pce, de préférence varie dans un domaine allant de 60 à 80 pce.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le copolymère contient des unités de formule (I) ou des unités de formule (II) ou encore des unités de formule (I) et de formule (II).



7. Composition de caoutchouc selon la revendication 6 dans laquelle les pourcentages molaires des unités de formule (I) et des unités de formule (II) dans le copolymère, respectivement o et p, satisfont à l'équation suivante (eq. 1), de manière préférentielle à l'équation (eq. 2), o et p étant calculés sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère.
- 5
- $$0 < o+p \leq 25 \quad (\text{eq. 1})$$
- $$0 < o+p < 20 \quad (\text{eq. 2})$$
8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle le copolymère est statistique.
- 10
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le noir de carbone présente une surface spécifique BET allant de 70 m²/g à 100 m²/g.
- 15
10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle le noir de carbone représente plus de 85% en masse de charge renforçante présente dans la composition de caoutchouc.
- 20
11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle le système de réticulation est un système de vulcanisation.
12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, laquelle composition comprend un plastifiant.
- 25
13. Flanc de pneumatique qui comporte une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12.
14. Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou un flanc défini à la revendication 13.
- 30
15. Pneumatique selon la revendication 14 dans lequel la composition de caoutchouc est constitutive des flancs du pneumatique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052341**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08L 9/00**(2006.01)i; **B60C 1/00**(2006.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K; B60C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013324660 A1 (MATSUSHITA JUNKO [JP] ET AL) 05 December 2013 (2013-12-05) paragraph [0164]; claims 1-19; example 4; table 1	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2020

Date of mailing of the international search report

07 February 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Trauner, H

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052341

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013324660	A1	05 December 2013	CN	103403081	A	20 November 2013
				EP	2682423	A1	08 January 2014
				JP	5771683	B2	02 September 2015
				JP	WO2012117715	A1	07 July 2014
				US	2013324660	A1	05 December 2013
				WO	2012117715	A1	07 September 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052341

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L9/00 B60C1/00 C08K3/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08K B60C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2013/324660 A1 (MATSUSHITA JUNKO [JP] ET AL) 5 décembre 2013 (2013-12-05) alinéa [0164]; revendications 1-19; exemple 4; tableau 1 -----	1-15
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 janvier 2020		07/02/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052341

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013324660 A1	05-12-2013	CN 103403081 A	20-11-2013
		EP 2682423 A1	08-01-2014
		JP 5771683 B2	02-09-2015
		JP WO2012117715 A1	07-07-2014
		US 2013324660 A1	05-12-2013
		WO 2012117715 A1	07-09-2012
