

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 149 322**

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

②1 N° d'enregistrement national : **23 05398**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 7/00** (2023.01), C 08 L 9/00, 23/08, 47/00,
C 08 K 3/04, 5/09, 3/06, 5/47, B 60 B 1/00, 11/00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 31.05.23.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 06.12.24 Bulletin 24/49.

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 ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : FERRAND Thomas, ARAUJO DA SILVA José-Carlos, PRAS Maxime et RODDIER Céline.

⑦3 **Titulaire(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS 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 L'invention concerne une composition de caoutchouc présentant une endurance améliorée. Cette composition est à base d'au moins de 20 à 50 pce un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentent entre 50% et 95% en mole des unités monomères du copolymère ; 50 à 80 pce de polyisoprène comportant un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 90% de la masse du polyisoprène ; une charge renforçante ; 0,5 à moins de 10 pce de stéarate de zinc ; et un système de vulcanisation. L'invention concerne également des bandages pneumatiques dont au moins un flanc comprend une composition selon l'invention.

FR 3 149 322 - A1



Description

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

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc comportant un élastomère diénique fortement saturé, en particulier destinées à être utilisées dans un pneumatique, plus particulièrement dans un flanc de pneumatique.
- [0002] Les flancs d'un pneumatique sont exposés à la fois à l'action de l'ozone et à des cycles de déformation comme la flexion au cours du roulage du pneumatique. Les cycles de déformation conjugués à l'action de l'ozone peuvent faire apparaître des craquelures ou fissures dans le flanc, qui peuvent réduire la durée de vie du pneumatique indépendamment de l'usure de la bande de roulement. Par conséquent, il est recherché des compositions de caoutchouc qui soient très cohésives pour constituer par exemple des flancs de pneumatique par leur capacité à subir de grandes déformations sans se rompre, même en la présence d'amorces de fissures.
- [0003] Pour minimiser l'action de l'ozone sur des compositions de caoutchouc, il est connu d'utiliser des copolymères présentant une sensibilité moindre à l'oxydation, comme par exemple les élastomères diéniques fortement saturés, élastomères comprenant des unités éthylène à un taux molaire supérieur à 50% des unités monomères de l'élastomère. L'utilisation de copolymères d'éthylène et de 1,3-diène dans une composition pour flanc est aussi par exemple décrite dans le document EP 2 682 423 A1 pour augmenter la résistance à l'ozone. Néanmoins, il apparaît une déchéance des propriétés de cohésion de la composition de caoutchouc dès lors que le taux molaire d'éthylène dans le copolymère est supérieur à 50%.
- [0004] Par ailleurs, des compositions de caoutchouc diénique comprenant des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène, une fois réticulées, peuvent présenter une rigidité bien plus élevée que les compositions de caoutchouc diénique traditionnellement utilisées comme cela ressort du document WO 2014/114607 A1. Toutefois, cette rigidité accrue, bien que favorable à une résistance à l'usure améliorée pour une utilisation en bande de roulement, peut parfois s'avérer inappropriée pour certaines applications, notamment en flancs de pneumatiques.
- [0005] Il a donc été recherché de diminuer la rigidité à cuit de telles compositions comprenant un caoutchouc diénique à base d'éthylène. Pour cela, il est connu de diminuer la densité pontale de la composition de caoutchouc. Toutefois, cette solution s'accompagne d'une augmentation de l'hystérèse de la composition de caoutchouc ce qui est préjudiciable pour la résistance au roulement. Le document WO 2021/053296 A1 a fourni une solution permettant de diminuer la rigidité à cuit de

compositions comprenant un caoutchouc diénique à base d'éthylène sans pénaliser l'hystérèse en utilisant des compositions de caoutchouc qui comprennent un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène de formule $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$, le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone. La diminution de la rigidité à cuit se traduit par une amélioration de l'endurance de la composition, en particulier lorsqu'elle est utilisée dans un flanc de pneumatique compte tenu des sollicitations qu'il subit.

[0006] Il serait donc intéressant pour les manufacturiers de pneumatiques de disposer de compositions de caoutchouc, utilisables notamment dans les flancs, présentant une rigidité à cuit plus basse afin d'améliorer davantage l'endurance de la composition.

[0007] Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de manière inattendue que l'utilisation de stéarate de zinc dans une composition de caoutchouc à base de copolymère spécifique contenant des unités éthylène et d'un 1,3-diène permet de résoudre le problème technique précité.

[0008] Ainsi l'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- 20 à 50 pce d'au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentant entre 50% et 95% en mole des unités monomères du copolymère ;
- 50 à 80 pce de polyisoprène comportant un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 90% de la masse du polyisoprène ;
- une charge renforçante ;
- 0,5 à moins de 10 pce de stéarate de zinc ; et
- un système de vulcanisation.

[0009] L'invention a également pour objet un bandage pneumatique dont au moins un flanc comprend une composition selon l'invention.

I- DÉFINITIONS

[0010] Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants d'un système catalytique, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux.

[0011] Par l'expression « composition de caoutchouc à base de », il faut entendre une composition de caoutchouc 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.

[0012] Par « matrice élastomère », on entend l'ensemble des élastomères de la composition, y compris le copolymère défini ci-dessous.

[0013] Sauf indication contraire, les taux des unités résultant de l'insertion d'un monomère

dans un copolymère sont exprimés en pourcentage molaire par rapport à la totalité des unités monomères du copolymère.

[0014] 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 de la matrice élastomère.

[0015] 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".

[0016] 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.

[0017] Sauf indications contraires, toutes 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).

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0018] II-1 Matrice élastomère

[0019] La composition selon l'invention est à base d'au moins :

- 20 à 50 pce d'un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentant entre 50% et 95% en mole des unités monomères du copolymère (ci-après dénommé « le copolymère ») ;

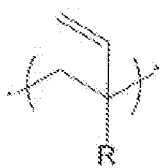
- 50 à 80 pce de polyisoprène comportant un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 90% de la masse du polyisoprène .

[0020] Par « copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène », on entend tout copolymère comprenant, au sein de sa structure, au moins des unités éthylène et des unités 1,3-diène. Selon l'invention, le 1,3-diène peut être un seul composé, c'est-à-dire un seul (en anglais « one ») 1,3-diène ou être un mélange de 1,3-diènes.

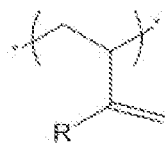
[0021] Le copolymère peut aussi comprendre des unités monomères différentes des unités éthylène et des unités 1,3-diène, mais cela n'est pas préféré. Par exemple, le copolymère peut comprendre également des unités alpha-oléfiniques, notamment des unités

alpha-oléfines ayant de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement ayant 3 à 6 atomes de carbone. Par exemple, les unités alpha-oléfines peuvent être choisies dans le groupe constitué par le propylène, le butène, le pentène, l'hexène ou leurs mélanges.

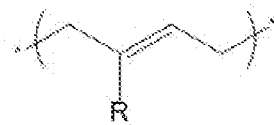
- [0022] De manière connue, l'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne copolymère.
- [0023] De manière connue, l'expression « unité 1,3-diène » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas d'un diène substitué comme l'isoprène par exemple.
- [0024] De préférence, les unités 1,3-diène sont choisies dans le groupe constitué par les unités butadiènes, les unités isoprènes et les mélanges de ces unités 1,3-diène. En particulier, les unités 1,3-diène du copolymère peuvent être des unités 1,3-diène ayant 4 à 24 atomes de carbone, par exemple des unités 1,3-butadiène, 2-méthyl-1,3-butadiène (ou isoprène) ou des unités de formule $CH_2=CR-CH=CH_2$, le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone.
- [0025] Le copolymère utile aux besoins de l'invention est avantageusement un copolymère statistique selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention. Très avantageusement, le copolymère est un polymère atactique selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.
- [0026] De préférence, le copolymère présente une température de transition vitreuse inférieure à $-35^{\circ}C$, de préférence comprise entre $-90^{\circ}C$ et $-35^{\circ}C$, de préférence encore entre $-70^{\circ}C$ et $-35^{\circ}C$.
- [0027] Avantageusement également, le copolymère contient des unités éthylène qui représentent de 60% à 90% en moles des unités monomères du copolymère, c'est-à-dire de 60% à 90% en moles des unités éthylène et des unités 1,3-diène. De manière très préférentielle, le copolymère contient des unités éthylène qui représentent de 70% à 85% en moles, des unités monomères du copolymère.
- [0028] De manière particulièrement avantageuse, le copolymère est un copolymère contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène de formule (I), les unités éthylène dans le copolymère représentant entre 50% et 95% en mole des unités, $CH_2=CR-CH=CH_2$ (I), le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone.
- [0029] Le 1,3-diène de formule (I) est un 1,3 diène substitué, qui peut donner lieu à des unités de configuration 1,2 représentée par la formule (1), de configuration 3,4 représentée par la formule (2) et de configuration 1,4 dont la forme trans est représentée ci-après par la formule (3).



(1)



(2)



(3)

[0030] Dans la formule (I) du 1,3-diène, la chaîne hydrocarbonée représentée par le symbole R est une chaîne insaturée de 3 à 20 atomes de carbone. De préférence, le symbole R représente une chaîne hydrocarbonée ayant 6 à 16 atomes de carbone.

[0031] La chaîne hydrocarbonée représentée par le symbole R peut être une chaîne saturée ou insaturée. De préférence, le symbole R représente une chaîne aliphatique, auquel cas dans la formule (I) du 1,3-diène, la chaîne hydrocarbonée représentée par le symbole R est une chaîne hydrocarbonée aliphatique. Elle peut être une chaîne linéaire ou ramifiée, auquel cas le symbole R représente une chaîne linéaire ou ramifiée. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est acyclique, auquel cas le symbole R représente une chaîne acyclique. De préférence encore, le symbole R représente une chaîne hydrocarbonée acyclique insaturée et ramifiée. Ainsi, la chaîne hydrocarbonée représentée par le symbole R est avantagement une chaîne acyclique insaturée et ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone, en particulier de 6 à 16 atomes de carbone. Très avantagement, le 1,3-diène est le myrcène, le β -farnésène ou un mélange de myrcène et de β -farnésène. Encore plus avantagement, le 1,3-diène est le myrcène.

[0032] Avantagement, le copolymère contient des unités du 1,3-diène de formule (I) qui représentent entre 10% et 40%, de préférence entre 15% et 30%, en moles des unités monomères du copolymère.

[0033] Le copolymère contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène de formule (I) peut comprendre un deuxième 1,3-diène choisi parmi le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange. Dans ce cas, le copolymère est un copolymère d'éthylène, d'un 1,3-diène de formule (I) et d'un deuxième 1,3-diène choisi parmi le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange, les unités monomères du copolymère sont des unités résultant de la polymérisation de l'éthylène, du 1,3-diène de formule (I) et du deuxième 1,3-diène. Le copolymère peut ainsi comprendre des unités éthylène, des unités du 1,3-diène de formule (I) et des unités du deuxième 1,3-diène. Avantagement, le deuxième 1,3-diène du copolymère est le 1,3-butadiène.

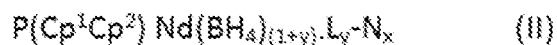
[0034] Lorsque le copolymère contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène de formule (I) contient des unités du deuxième 1,3-diène, ceux-ci représentent avantagement entre 1% et 49%, de préférence entre 4% et 29%, de préférence entre 4% et

25%, en moles des unités monomères du copolymère.

[0035] Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolymère contient plus de 60% à 90% en mole d'unités éthylène et au plus 20% en mole, préférentiellement au plus 15% en mole d'unités du 1,3-diène de formule (I). Selon ce mode de réalisation de l'invention, le copolymère contient préférentiellement moins de 30% en mole d'unités du deuxième 1,3-diène ou contient préférentiellement moins de 20% en mole d'unités du deuxième 1,3-diène.

[0036] Lorsque le deuxième 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-butadiène et d'isoprène, le copolymère peut contenir en outre des unités de motif 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 unités de motif 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.

[0037] Le copolymère contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène de formule (I) peut être préparé par un procédé qui comprend la copolymérisation d'éthylène, du 1,3-diène de formule (I) et de l'éventuel deuxième 1,3-diène, en présence d'un système catalytique à base au moins d'un métallocène de formule (II) et d'un organomagnésien de formule (III)



dans lesquels :

- Cp¹ et Cp², identiques ou différents, étant choisis dans le groupe constitué par le groupe cyclopentadiényle de formule C₅H₄, le groupe fluorényle non substitué de formule C₁₃H₈ et les groupes fluorényles substitués,

- P étant un groupe pontant les deux groupes Cp¹ et Cp² et représentant un groupe ZR³R⁴, Z représentant un atome de silicium ou de carbone, R³ et R⁴, identiques ou différents, représentant chacun un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle,

- y, nombre entier, étant égal ou supérieur à 0,

- x, nombre entier ou non, étant égal ou supérieur à 0,

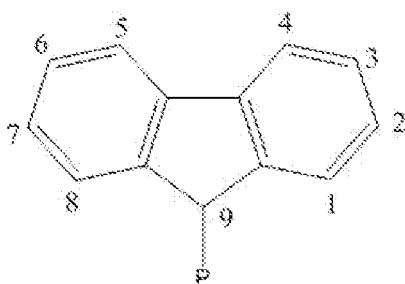
- L représentant un métal alcalin choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium,

- N représentant une molécule d'un éther, de préférence diéthyléther ou tétrahydrofurane,

- R¹ et R², identiques ou différents, représentant un groupe carboné.

[0038] A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer ceux substitués par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone ou par des radicaux aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone. Le choix des radicaux est aussi orienté par l'accessibilité aux molécules correspondantes que sont les fluorènes substitués, parce que ces derniers sont disponibles commercialement ou facilement synthétisables.

[0039] A titre de groupes fluorényles substitués, on peut citer plus particulièrement les groupes 2,7-ditertiobutyle-fluorényle et 3,6-ditertiobutyle-fluorényle. Les positions 2, 3, 6 et 7 désignent respectivement la position des atomes de carbone des cycles comme cela est représenté dans le schéma ci-après, la position 9 correspondant à l'atome de carbone auquel est attaché le pont P.



[0040] Le système catalytique peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température allant de 20 à 80°C pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes. Le système catalytique est généralement préparé dans un solvant hydrocarboné, aliphatique comme le méthylcyclohexane ou aromatique comme le toluène. Généralement après sa synthèse, le système catalytique est utilisé en l'état dans le procédé de synthèse du copolymère conforme à l'invention.

[0041] Alternativement, le système catalytique peut être préparé par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2017093654 A1 ou dans la demande de brevet WO 2018020122 A1. Selon cette alternative, le système catalytique contient en outre un monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué, auquel cas le système catalytique est à base au moins du métallocène, de l'organomagnésien et du monomère de préformation. Par exemple on fait réagir dans un solvant hydrocarboné l'organomagnésien et le métallocène typiquement à une température de 20 à 80°C pendant 10 à 20 minutes pour obtenir un premier produit de réaction, puis avec ce premier produit de réaction on fait réagir à une température allant de 40 à 90°C pendant 1h à 12h le monomère de préformation choisi parmi un diène conjugué, l'éthylène ou un mélange d'éthylène et d'un diène conjugué. Le diène conjugué à titre de monomère de préformation est de

préférence un 1,3-diène tel que le 1,3-butadiène, l'isoprène ou encore un 1,3-diène de formule (I), en particulier le myrcène ou le β -farnésène. Le système catalytique ainsi obtenu peut être utilisé de suite dans le procédé conforme à l'invention ou être stocké sous atmosphère inerte avant son utilisation dans le procédé conforme à l'invention.

[0042] Le métallocène utilisé pour préparer le système catalytique peut se trouver sous la forme de poudre cristallisée ou non, ou encore sous la forme de monocristaux. Le métallocène peut se présenter sous une forme monomère ou dimère, ces formes dépendant du mode de préparation du métallocène, comme par exemple cela est décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223. Le métallocène peut être préparé de façon traditionnelle par un procédé analogue à celui décrit dans la demande de brevet WO 2007054224 ou WO 2007054223, notamment par réaction dans des conditions inertes et anhydres du sel d'un métal alcalin du ligand avec un borohydrure de terre rare dans un solvant adapté, tel un éther, comme le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou tout autre solvant connu de l'homme de l'art. Après réaction, le métallocène est séparé des sous-produits de réaction par les techniques connues de l'homme de l'art, telles que la filtration ou la précipitation dans un second solvant. Le métallocène est au final séché et isolé sous forme solide.

[0043] Comme toute synthèse faite en présence de composé organométallique, la synthèse du métallocène et celle du système catalytique ont lieu dans des conditions anhydres sous atmosphère inerte. Typiquement, les réactions sont conduites à partir de solvants et de composés anhydres sous azote ou argon anhydre.

[0044] L'organomagnésien utile aux besoins de l'invention est de formule MgR^1R^2 dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe carboné. On entend par groupe carboné un groupe qui contient un ou plusieurs atomes de carbone. De préférence, R^1 et R^2 contiennent 2 à 10 atomes de carbone. De manière plus préférentielle, R^1 et R^2 représentent chacun un alkyle. L'organomagnésien est avantageusement un dialkylmagnésien, mieux le butyléthylmagnésium ou le butyloctylmagnésium, encore mieux le butyloctylmagnésium.

[0045] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le rapport molaire de l'organomagnésien sur le métal Nd constituant le métallocène est de préférence compris dans un domaine allant de 1 à 100, de manière plus préférentielle est supérieur ou égal à 1 et inférieur à 10. La plage de valeurs allant de 1 à moins de 10 est notamment plus favorable pour l'obtention de copolymères de masses molaires élevées.

[0046] Lorsque le copolymère utile aux besoins de l'invention est un copolymère qui a une microstructure telle que définie selon la première variante de l'invention, il est préparé selon le procédé mentionné dans la présente demande en utilisant un métallocène de formule (II) dans laquelle Cp^1 et Cp^2 , identiques ou différents, sont choisis dans le

groupe constitué par les groupes fluorényles substitués et le groupe fluorényle non substitué de formule $C_{13}H_8$. Pour cette variante, conviennent en particulier les métallocènes de formules suivantes dans lesquelles le symbole Flu présente le groupe fluorényle de formule $C_{13}H_8$: $[\{ Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF) \}_2]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)(THF)]$; $[\{ Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)(THF) \}_2]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)]$.

[0047] L'homme du métier sait adapter aussi les conditions de polymérisation et les concentrations en chacun des réactifs (constituants du système catalytique, monomères) selon le matériel (outils, réacteurs) utilisé pour conduire la polymérisation et les différentes réactions chimiques. Comme cela est connu de l'homme du métier, la copolymérisation ainsi que la manipulation des monomères, du système catalytique et du ou des solvants de polymérisation se font dans des conditions anhydres et sous atmosphère inerte. Les solvants de polymérisation sont typiquement des solvants hydrocarbonés, aliphatiques ou aromatiques.

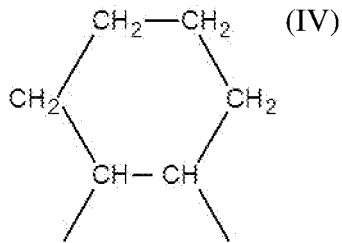
[0048] La polymérisation est conduite de préférence en solution, en continu ou discontinu. Le solvant de polymérisation peut être un solvant hydrocarboné, aromatique ou aliphatique. A titre d'exemple de solvant de polymérisation, on peut citer le toluène et le méthylcyclohexane. Les monomères peuvent être introduits dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et le système catalytique ou inversement le système catalytique peut être introduit dans le réacteur contenant le solvant de polymérisation et les monomères. La copolymérisation est conduite typiquement dans des conditions anhydres et en l'absence d'oxygène, en présence éventuelle d'un gaz inerte. La température de polymérisation varie généralement dans un domaine allant de 30 à 150°C, préférentiellement de 30 à 120°C. De préférence, la copolymérisation est conduite à pression constante d'éthylène.

[0049] Au cours de la polymérisation de l'éthylène, du 1,3-diène de formule (I) et de l'éventuel deuxième 1,3-diène, dans un réacteur de polymérisation, un ajout continu d'éthylène et du 1,3-diène de formule (I) et de l'éventuel deuxième 1,3-diène, peut être réalisé dans le réacteur de polymérisation, auquel cas le réacteur de polymérisation est un réacteur alimenté. Ce mode de réalisation est tout particulièrement adapté pour la synthèse de copolymère statistique.

[0050] La polymérisation peut être stoppée par refroidissement du milieu de polymérisation. Le polymère peut être récupéré selon les techniques classiques connues de l'homme du métier comme par exemple par précipitation, par évaporation du solvant sous pression réduite ou par stripping à la vapeur d'eau.

[0051] Le copolymère peut également être un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène), c'est-à-dire un copolymère constitué exclusivement d'unités éthylène et d'unité 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène).

[0052] Lorsque le copolymère est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, celui-ci contient avantageusement des unités de formule (IV) et/ou (V). La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (IV) comme unité monomère 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.



[0053] Par exemple, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène peut être dépourvu d'unités de formule (IV). Dans ce cas, il contient de préférence des unités de formule (V).

[0054] Lorsque le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend des unités de formule (IV) ou des unités de formule (V) ou encore des unités de formule (IV) et des unités de formule (V), les pourcentages molaires des unités de formule (IV) et des unités de formule (V) dans le copolymère, 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 du copolymère.

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

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

[0055] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène) peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèses connues de l'homme du métier, notamment en fonction de la microstructure visée du copolymère. Généralement, il peut être préparé par copolymérisation au moins d'un diène, de préférence d'un 1,3-diène, de préférence encore le 1,3-butadiène, et d'éthylène et selon des méthodes de synthèse connues, en particulier en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène. On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes, lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les documents EP 1 092 731, WO 2004035639, WO 2007054223 et WO 2007054224 au nom de la Demanderesse. Le copolymère, 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.

[0056] Le taux du copolymère est avantageusement compris dans un domaine allant de 20 à 45 pce, de préférence de 31 à 45 pce. Il est entendu que le copolymère peut être constitué par un mélange de copolymères qui se différencient par leur microstructure

ou par leur macrostructure. Par ailleurs, le taux de polyisoprène comportant un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 90% de la masse du polyisoprène est avantageusement compris dans un domaine allant de 55 à 80 pce, de préférence de 55 à 69 pce.

- [0057] Avantageusement, le polyisoprène comporte un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 98% de la masse du polyisoprène.
- [0058] De préférence, le polyisoprène est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR) et leurs mélanges. De préférence encore, le polyisoprène est un caoutchouc naturel.
- [0059] De manière particulière préférée, le taux total du copolymère et du polyisoprène est compris dans un domaine allant de 90 à 100 pce, de préférence de 95 à 100 pce. De préférence le taux total du copolymère et du polyisoprène est de 100 pce, c'est-à-dire que le copolymère et le polyisoprène sont les seuls élastomères de la composition.
- [0060] II-2 Charge renforçante
- [0061] La composition selon l'invention est à base d'au moins une charge renforçante. Une telle 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.
- [0062] La charge renforçante peut comprendre du noir de carbone, de la silice ou un de leurs mélanges. Avantageusement, la charge renforçante de la composition selon l'invention comprend plus de 50% en masse, de préférence plus de 80% en masse, de noir de carbone. De préférence encore la charge renforçante est exclusivement constituée de noir de carbone, c'est-à-dire que le noir de carbone représente 100% en masse de la charge renforçante.
- [0063] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) (voir par exemple demandes WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).
- [0064] Parmi les noirs de carbone précités, ceux présentant une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 21 à 69 m²/g, de préférence de 33 à 60 m²/g, de

préférence de 40 à 49 m²/g, sont particulièrement préférés.

[0065] Ainsi, de préférence, la charge renforçante comprend plus de 50% en poids, de préférence plus de 80% en poids, d'au moins un noir de carbone présentant une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 21 à 69 m²/g, de préférence de 33 à 60 m²/g, de préférence de 40 à 49 m²/g. La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme ASTM D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P₀ : 0,1 à 0,3].

[0066] Comme silices conviennent tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil ® 5000GR », « Ultrasil ® 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil ® 1085GR », « Zeosil® 1115 MP », « Zeosil® 1165MP », « Zeosil® Premium 200MP », « Zeosil® HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil ® VN2GR », « Ultrasil ® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

[0067] Pour coupler la silice à l'élastomère diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, ledit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, ledit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

[0068] Préférentiellement, lorsqu'ils sont utilisés, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPDP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mer-

captosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.

- [0069] Lorsque qu'un agent de couplage de la silice à l'élastomère est utilisé, la teneur en agent de couplage peut aisément être ajustée par l'homme du métier. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de silice.
- [0070] Le taux de charge renforçante peut facilement être ajusté par l'homme du métier en fonction de l'usage de la composition de caoutchouc. Avantageusement, le taux de charge renforçante, dans la composition selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 15 à 80 pce, de préférence de 20 à 55 pce, de préférence encore de 25 à 45 pce.
- [0071] De préférence, le taux de noir de carbone, dans la composition selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 15 à 80 pce, de préférence de 20 à 55 pce, de préférence encore de 25 à 45 pce, et la composition ne comprend pas de charge autre que du noir de carbone ou en comprend moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce, de préférence encore la composition ne comprend pas de charge autre que du noir de carbone.
- [0072] II-3 Huile plastifiante
- [0073] La composition selon l'invention peut comprendre une huile plastifiante liquide à 20°C présentant Tg inférieure à -70°C, de préférence comprise dans un domaine allant de -150°C à -78°C, de préférence de -120°C à -80°C. Cela est particulièrement avantageuse pour réduire davantage la rigidité de la composition à base de la matrice élastomère décrite précédemment.
- [0074] Les huiles plastifiantes liquides à 20 °C, sont dites à « basse Tg », et sont connues pour leurs propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères. A température ambiante (20°C), les plastifiants à basse Tg, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par différence notamment avec les résines hydrocarbonées de haute Tg qui sont par nature solides à température ambiante.
- [0075] L'huile plastifiante liquide à 20°C peut être choisie dans le groupe constitué par les huiles paraffiniques, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et leurs mélanges. De préférence, elle est choisie dans le groupe constituée par les huiles paraffiniques et leurs mélanges. Les « huiles » paraffiniques, liquides à 20°C ne doivent pas être confondues avec des « cires » paraffiniques qui ne sont pas liquides à cette température.
- [0076] Par ailleurs, les huiles paraffiniques peuvent être définies selon son taux de cristallinité. Avantageusement, l'huile paraffinique présente un taux de cristallinité

inférieur à 20%, de préférence inférieure à 10%, de préférence encore inférieur à 5%, mesurée par analyse calorimétrique différentielle pour une température de 20°C. La norme ISO 1-1357-3 (2013) est utilisée pour déterminer la température et l'enthalpie de fusion et de cristallisation des polymères utilisés par analyse calorimétrique différentielle (DSC). L'enthalpie de référence du polyéthylène est de 277,1 J/g (d'après Handbook of Polymer 4th édition, J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, and E. A. GRULKE, 1999).

- [0077] Le plastifiant liquide polaire peut également être ou comprendre une huile végétale comprenant de 45% à 100% en poids de triester d'acide gras insaturé de glycérol, ou un mélange de plastifiants comprenant de 45% à 100% en poids de triester d'acide gras insaturé de glycérol. De manière particulièrement avantageuse, l'acide gras insaturé du triester d'acide gras insaturé est un acide gras insaturé en C₁₂-C₂₂ (c'est-à-dire comportant de 12 à 22 atomes de carbone). De tels triesters sont bien décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques. L'huile est de préférence choisie dans le groupe constitué par l'huile de tournesol, l'huile de colza et leurs mélanges.
- [0078] A titre d'exemples d'huile plastifiante liquide à 20°C utilisable dans le cadre de la présente invention, on peut citer les huiles « Extensol51 » de la société REPSOL ou « Tudalen 1968 » de la société Hansen & Rosenthal, l'isooctyle tallate « Plasthall 100 » de la société Hallstar, le diisooctyle sébacate « Plasthall DOS » de la société Hallstar ou encore le le trioctyle phosphate « Disflamoll TOF » de la société Lanxess.
- [0079] Le taux d'huile plastifiante liquide à 20°C est de préférence compris dans un domaine allant de 5 à 25 pce, de préférence de 5 à 20 pce, de préférence de 10 à 20 pce.
- [0080] II-4 Système de réticulation
- [0081] Le système de réticulation de la composition conforme à l'invention est un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système de réticulation à base de soufre.
- [0082] Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. L'homme du métier sait adapter la quantité d'agent donneur de soufre pour obtenir la quantité souhaitée de soufre dans la composition. De préférence, le soufre est apporté sous forme de soufre moléculaire.
- [0083] Selon l'invention, la composition comprend de 0,5 à moins de 10 pce de stéarate de zinc. De préférence, le taux de stéarate de zinc dans la composition est compris dans un domaine allant de 0,5 à 5 pce, de préférence de 1 à 5 pce.
- [0084] La composition selon l'invention ne comprend avantageusement pas d'oxyde de zinc ou en comprend moins de 2,9 pce, de préférence moins de 1 pce. De préférence, la composition ne comprenant pas d'oxyde de zinc.
- [0085] La composition selon l'invention peut comprendre de l'acide stéarique mais cela

n'est pas obligatoire. Le taux d'acide stéarique dans la composition peut être compris dans un domaine allant de 0 à 10 pce. De préférence, la composition ne comprend pas d'acide stéarique ou en comprend moins de 2,9 pce, de préférence moins de 1 pce. Lorsque la composition ne comprend pas d'acide stéarique ou en comprend moins de 1 pce, il est préférable que le taux de stéarate de zinc dans la composition soit compris dans un domaine allant de 2 à moins de 10 pce, de préférence de 2 à 5 pce.

[0086] Par ailleurs, au moins un accélérateur de vulcanisation est également présent et, de manière optionnelle, et préférentielle, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'acide stéarique ou composé équivalent tel que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

[0087] Le soufre peut être utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce. De manière particulièrement avantageuse, la composition comprend de 0,6 à 2 pce, de préférence de 0,7 à 1,8 pce de soufre et de 0,6 à 1 pce, de préférence de 0,6 à 0,9 pce d'au moins un accélérateur de vulcanisation.

[0088] Le rapport massique de soufre sur accélérateur de vulcanisation peut être compris dans un domaine allant de 0,75 à 3,00, de préférence de 1,00 à 2,75, de préférence encore de 1,30 à 2,33.

[0089] 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.

[0090] Avantageusement, l'accélérateur de vulcanisation est choisi parmi les accélérateurs de type sulfénamide et leurs mélanges, de préférence choisi dans le groupe constitué par le CBS, le TBBS, le DCBS et leurs mélanges. De manière particulièrement avantageuse, l'accélérateur de vulcanisation est le CBS. Avantageusement, également, la composition ne comprend pas d'accélérateur de vulcanisation autre que des accélérateurs de type sulfénamide, de préférence autre que le CBS.

[0091] II-5 Additifs possibles

[0092] Les compositions de caoutchouc selon l'invention peuvent comporter optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatique, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, etc.

[0093] II-6 Préparation des compositions

[0094] Les compositions utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être fabriquées 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 (« masterbatch » en anglais) 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.

- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui peut être 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.

[0095] De telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

[0096] 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 par exemple comme flanc de

pneumatique. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

- [0097] 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.
- [0098] La réticulation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.
- [0099] II-7 Article en caoutchouc
- [0100] La présente invention décrit également un article de caoutchouc comprenant au moins une composition selon l'invention. De préférence, l'article de caoutchouc est un pneumatique.
- [0101] Dans la présente invention, on entend par pneumatique (en anglais « tyre ») un bandage pneumatique ou non pneumatique. Un bandage pneumatique comporte usuellement deux bourrelets destinés à entrer en contact avec une jante, un sommet composé d'au moins une armature de sommet et une bande de roulement, deux flancs, le pneumatique étant renforcé par une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets. Un bandage non-pneumatique, quant à lui, comporte usuellement une base, conçue par exemple pour le montage sur une jante rigide, une armature de sommet, assurant la liaison avec une bande de roulement et une structure déformable, tels que des rayons, nervures ou alvéoles, cette structure étant disposée entre la base et le sommet. De tels bandages non-pneumatiques ne comprennent pas nécessairement de flanc. Des bandages non-pneumatiques sont décrits par exemples dans les documents WO 03/018332 et FR2898077. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le pneumatique selon l'invention est préférentiellement un bandage pneumatique.
- [0102] Plus particulièrement, l'invention a également pour objet un bandage pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention, la composition étant présente dans au moins un flanc du bandage pneumatique. La composition selon l'invention peut constituer une partie ou la totalité du flanc du bandage pneumatique.
- [0103] Le pneumatique selon l'invention peut être destiné à équiper tout type de véhicules, en particulier des véhicules à moteur, sans limitation particulière.

III- EXEMPLES

- [0104] III-1 Mesures et tests utilisés
- [0105] *III-1.1 Détermination de la microstructure des copolymères Ethylène-Myrcène (Elastomère E1) :*
 La caractérisation spectrale et les mesures de la microstructure des copolymères Ethylène-Myrcène sont réalisées par spectroscopie de Résonance Magnétique

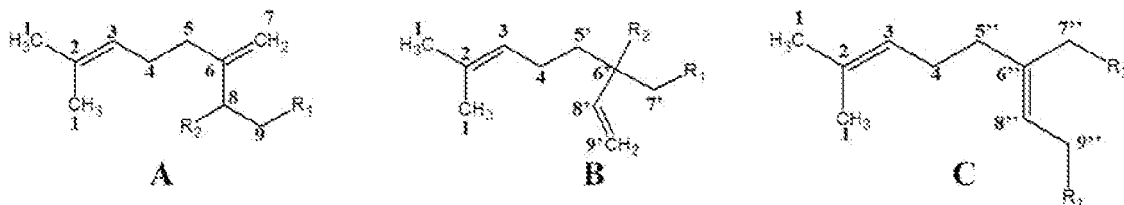
Nucléaire (RMN).

- [0106] Spectromètre : Pour ces mesures, un spectromètre Bruker Avance III HD 400 MHz est utilisé, équipé d'une sonde Bruker cryo-BBFO z-grad 5 mm.
- [0107] Expériences : Les expériences ^1H sont enregistrées à l'aide d'une impulsion radio-fréquence avec un angle de basculement de 30° , le nombre de répétitions est de 128 avec un délai de recyclage de 5 secondes. Les expériences RMN de corrélation ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) et HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) sont enregistrées avec un nombre de répétitions de 128 et un nombre d'incrémentes de 128. Les expériences sont réalisées à 25°C .
- [0108] Préparation de l'échantillon : 25 mg d'échantillon sont solubilisés dans 1 mL de chloroforme deutéré (CDCl_3).
- [0109] Calibration de l'échantillon : Les axes des déplacements chimiques ^1H et ^{13}C sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du solvant (CHCl_3) à $\delta_{^1\text{H}} = 7,2$ ppm (pour le signal le plus déblindé) et $\delta_{^{13}\text{C}} = 77$ ppm (pour le signal le moins déblindé).
- [0110] Attribution spectrale pour les copolymères d'éthylène et du 1,3-myrcène : Dans les représentations A, B, C ci-dessous, les symboles R_1 et R_2 représentent les points de rattachement de l'unité à la chaîne polymère. Les signaux des formes d'insertion du 1,3-diène A, B et C ont été observés sur les différents spectres enregistrés. D'après S. Georges *et al.*, (Polymer 55 (2014) 3869-3878), le signal du groupement $-\text{CH}=\text{n}^\circ 8'$ caractéristique de la forme C présente des déplacements chimiques ^1H et ^{13}C identiques au groupement $-\text{CH}=\text{n}^\circ 3$. Les déplacements chimiques des signaux caractéristiques des motifs A, B et C sont présentés dans le Tableau 1. Les motifs A, B et C correspondent respectivement aux unités de configuration 3,4, de configuration 1,2 et de configuration 1,4-trans. Les quantifications ont été effectuées à partir de l'intégration des spectres RMN 1D ^1H à l'aide du logiciel Topspin. Les signaux intégrés pour la quantification des différents motifs sont :
- Ethylène : signal à 1,2 ppm correspondant à 4 protons
 - Myrcène total : signal $\text{n}^\circ 1$ (1,59 ppm) correspondant à 6 protons
 - Forme A : signal $\text{n}^\circ 7$ (4,67 ppm) correspondant à 2 protons
 - Forme B : signal $\text{n}^\circ 8'$ (5,54 ppm) correspondant à 1 proton
- [0111] La quantification de la microstructure est réalisée en pourcentage molaire (%molaire) comme suit : %molaire d'un motif = $\frac{\text{intégrale } ^1\text{H d'un motif} * 100}{\sum (\text{intégrales } ^1\text{H de chaque motif})}$.

[0112] [Tableaux1]

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Groupe ment
5.54	146.4	8'
5.07	124.6	3 + 8''
4.97 - 4.79	112.0	9'
4.64	108.5	7
2.03	26.5	4
2.0 - 1.79	31.8 44.5	5 + 5' + 5'' 8
1.59	25.9 et 17.0	1
1.2	36.8 - 24.0	CH ₂ éthylène

[0113]



[0114] *III-1.2 Détermination de la macrostructure des polymères par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) :*

[0115] a) Principe de la mesure :

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

Associée à 3 détecteurs (3D), un réfractomètre, un viscosimètre et un détecteur de diffusion de la lumière à 90°, la SEC permet d'appréhender la distribution de masses molaires absolues d'un polymère. Les différentes masses molaires absolues moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) et l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) peuvent également être calculées.

[0116] b) Préparation du polymère :

Chaque échantillon est solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/L. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection.

[0117] c) Analyse SEC 3D :

Pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre (M_n), et le cas échéant la masse molaire moyenne en poids (M_w) et l'indice de polydispersité (I_p) des polymères, on utilise la méthode ci-dessous.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire moyenne en poids (M_w) et l'indice de polydispersité du polymère (ci-après échantillon) sont déterminés de manière absolue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography) triple détection. La chromatographie d'exclusion stérique triple détection présente l'avantage de mesurer des masses molaires moyennes directement sans calibration.

La valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de la solution de l'échantillon est mesurée en ligne en utilisant l'aire du pic détecté par le réfractomètre (RI) de l'équipement de chromatographie liquide. Pour appliquer cette méthode, il faut vérifier que 100% de la masse d'échantillon est injectée et éluée au travers de la colonne. L'aire du pic RI dépend de la concentration de l'échantillon, de la constante du détecteur RI et de la valeur du dn/dc .

Pour déterminer les masses molaires moyennes, on utilise la solution à 1g/l précédemment préparée et filtrée que l'on injecte dans le système chromatographique. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane contenant 250 ppm de BHT (2,6-diter-butyle 4-hydroxy toluène), le débit est de 1 mL.min⁻¹, la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 60 min. Les colonnes utilisées sont un jeu de trois colonnes AGILENT de dénomination commerciale « PL GEL MIXED B LS ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon est 100 µL. Le système de détection est composé d'un viscosimètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « VISCOSTAR II », d'un réfractomètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « OPTILAB T-REX » de longueur d'onde 658 nm, d'un détecteur à diffusion de lumière statique multi angle Wyatt de longueur d'onde 658 nm et de dénomination commerciale « DAWN HELEOS 8+ ».

Pour le calcul des masses molaires moyennes en nombre et de l'indice de polydispersité, est intégrée la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de la solution de l'échantillon obtenue ci-dessus. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « ASTRA de Wyatt ».

[0118] *III-1.3 Propriétés dynamiques*

[0119] Les propriétés dynamiques G' (10%) sont mesurées à une température de 23°C sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On a enregistré la réponse d'un échantillon de composition réticulée (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, dans les conditions définies de température par exemple à 23°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 de cisaillement dynamique G'' .

Pour le cycle retour, on indique le module de cisaillement dynamique $G'(10\%)$ à 10% de déformation, à 23°C.

[0120] On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, la valeur de $G'(10\%)$ à 23°C est représentative de la rigidité du matériau. Les résultats de performance $G'(10\%)$ à 23°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Pour $G'(10\%)$ à 23°C un résultat supérieur à 100 indique que la composition de l'exemple considéré est moins rigide, traduisant, pour un flanc de pneumatique subissant une déformation imposée, une meilleure endurance.

[0121] *III-1.4 Déchirabilité*

[0122] Les indices de déchirabilité sont mesurés à 60°C. On détermine notamment la force à exercer pour obtenir la rupture (FRD, en MPa (en N/mm²)) et on mesure la déformation à rupture (DRD, en %) sur une éprouvette de dimensions 10 x 85 x 2,5 mm entaillée au centre de sa longueur par 3 entailles sur une profondeur de 3 mm, pour provoquer la rupture de l'éprouvette. Ainsi on peut déterminer l'Energie pour provoquer la rupture (Energie Rupture) de l'éprouvette qui est le produit de la FRD et de la DRD.

[0123] *III-2 Synthèse des polymères*

[0124] Dans la synthèse de polymères, tous les réactifs sont obtenus commercialement exceptés les métallocènes. Le butyloctylmagnésium BOMAG (20% dans l'heptane, C = 0,88 mol.L⁻¹) provient de Chemtura et est stocké dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte. L'éthylène, de qualité N35, provient de la société Air Liquide et est utilisé sans purification préalable. Le myrcène (pureté ≥ 95%) est obtenu chez Sigma-Aldrich.

[0125] Le copolymère d'éthylène et de myrcène : élastomère E1 a été synthétisé selon le mode opératoire décrit ci-après :

[0126] Dans un réacteur contenant à 80°C du méthylcyclohexane, ainsi que de l'éthylène (Et) et du myrcène (Myr) dans les proportions indiquées dans le Tableau 3, on ajoute du butyloctylmagnésium (BOMAG) pour neutraliser les impuretés du réacteur, puis le système catalytique (voir Tableau 2). A ce moment, la température de réaction est réglée à 80°C et la réaction de polymérisation démarre. La réaction de polymérisation se déroule à une pression constante de 8 bars. Le réacteur est alimenté tout au long de la polymérisation en éthylène et en myrcène (Myr) dans les proportions définies dans le Tableau 3. 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. Le système catalytique est un système catalytique préformé. Il est préparé dans le méthylcyclohexane à partir d'un métallocène, le $[\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$, d'un co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG), et d'un monomère de préformation, le

1,3-butadiène, dans les teneurs indiquées dans le Tableau 2. Il est préparé selon une méthode de préparation conforme au paragraphe II.1 de la demande de brevet WO 2017/093654 A1.

[0127] La microstructure de l'élastomère E1 et ses propriétés figurent dans le Tableau 3. Pour la microstructure, le Tableau 3 indique les taux molaires des unités éthylène (Eth) et des unités myrcène. Y figure également la proportion molaire des unités myrcène selon qu'elles sont de configuration 1,4, de configuration 1,2 et 3,4.

[0128] [Tableaux2]

Synthèse	E1
Concentration métallocène (mmol/L)	0,09
Concentration agent alkylant (mmol/L)	0,17
Ratio molaire monomère pré-formation/ métal Nd	90
Composition de l'alimentation (%mol Et/Myr)	75/25

[0129] [Tableaux3]

Elastomère	E1
Et (%mol)	75
Myr (%mol)	25
Myr 1,4 (%mol/ %mol Myr)	7
Myr 1,2 (%mol/ %mol Myr)	1
Myr 3,4 (%mol/ %mol Myr)	17
Tg (°C)	-60
Mn (g/mol)	364 000

[0130] III-3 Préparation des compositions

[0131] Dans les exemples qui suivent, les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit au point II-6 ci-dessus. En particulier, la phase « non-productive » a été réalisée dans un mélangeur de 0,4 litres pendant 3,5 minutes, pour une vitesse moyenne de palettes de 50 tours par minute jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C. La phase « productive » a été réalisée dans un outil à cylindre à 23°C pendant 5 minutes. La réticulation de la composition a été conduite à une température de 150°C, sous pression, pendant une durée de 15 minutes.

[0132] III-4 Essais de compositions de caoutchouc

[0133] Les exemples présentés ci-dessous ont pour objet de comparer les performances de rigidité et de déchirabilité de compositions conformes à l'invention (C1 à C4) à une composition témoin (T1).

[0134] Le Tableau 4 présente les compositions testées (en pce), ainsi que les résultats obtenus.

[0135] [Tableaux4]

	T1	C1	C2	C3	C4
NR (1)	60	60	60	60	60
Elastomère E1 (2)	40	40	40	40	40
Noir de carbone (3)	29	29	29	29	29
Plastifiant (4)	20	20	20	20	20
TMQ (5)	1	1	1	1	1
Cire Ozone (6)	1	1	1	1	1
6PPD (7)	3	3	3	3	3
ZnO (8)	3	-	-	-	-
Stéarate de zinc (9)	-	3	1	3	1
Acide stéarique (10)	2	2	2	-	-
Soufre	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
CBS (11)	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Rigidité <i>G'10% Retour 10Hz, 23°C</i>	100	113	111	124	113
Déchirabilité <i>Energie rupture (FDR x DRD)</i>	100	342	545	399	367

[0136] (1) Caoutchouc naturel

(2) Elastomère E1 préparé selon le procédé décrit au point III-2 ci-dessus

(3) Noir de carbone de grade N550 selon la norme ASTM D-1765

(4) Huile paraffinique « Tudalen 1968 » de la société Klaus Dahleke

(5) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline « Pilnox TMQ » de la société Nocil

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

(7) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys

(8) Oxyde de zinc de grade industriel de la société Umicore

(9) Stéarate de zinc « Zinc stearate 2721 » de la société Brenntag

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

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

[0137] Les résultats présentés dans le Tableau 4 ci-dessus montrent que la substitution de l'oxyde de zinc par du stéarate de zinc permet d'améliorer la performance de rigidité de la composition se traduisant par une amélioration de l'endurance d'un flanc de pneumatique comprenant cette composition. Cet effet est encore amélioré lorsque la composition ne comprend pas d'acide stéarique libre. Il a en outre été constaté que la résistance à la déchirabilité était également amélioré pour les compositions conforme à l'invention ce qui est particulièrement intéressant pour les flancs de bandage pneumatiques.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- 20 à 50 pce un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentent entre 50% et 95% en mole des unités monomères du copolymère ;
 - 50 à 80 pce de polyisoprène comportant un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 90% de la masse du polyisoprène ;
 - une charge renforçante ;
 - 0,5 à moins de 10 pce de stéarate de zinc ; et
 - un système de vulcanisation.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène est un copolymère contenant des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène de formule (I),
- $$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2 \text{ (I)}$$
- le symbole R représentant une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon la revendication 2, le 1,3-diène de formule (I) est le myrcène, le β -farnésène ou un mélange de myrcène et de β -farnésène, de préférence le myrcène.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle le copolymère contient des unités du 1,3-diène de formule (I) qui représentent entre 10% et 40%, de préférence entre 15% et 30%, en moles des unités monomères du copolymère.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux du copolymère est compris dans un domaine allant de 20 à 45 pce, et dans laquelle le polyisoprène est présent à un taux compris dans un domaine allant de 55 à 80 pce.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polyisoprène est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges, de préférence le polyisoprène est un caoutchouc naturel.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend plus de 50% en masse de noir de carbone.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de charge renforçante est compris

- dans un domaine allant de 15 à 80 pce, de préférence de 20 à 55 pce, de préférence de 25 à 45 pce.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une huile plastifiante liquide à 20°C présentant une température de transition vitreuse, Tg, inférieure à -70°C, de préférence comprise dans un domaine allant de -150°C à -78°C, de préférence de -120°C à -80°C.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon la revendication 9, dans laquelle l'huile plastifiante liquide à 20°C est choisie dans le groupe constitué par les huiles paraffiniques, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle le taux d'huile plastifiante liquide à 20°C est compris dans un domaine allant de 5 à 25 pce, de préférence de 5 à 20 pce, de préférence de 10 à 20 pce.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, le taux de stéarate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,5 à 5 pce, de préférence de 1 à 5 pce.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, la composition ne comprenant pas d'oxyde de zinc ou en comprenant moins de 2,9 pce, de préférence moins de 1 pce.
- [Revendication 14] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, la composition ne comprenant pas d'acide stéarique ou en comprenant moins de 2,9 pce, de préférence moins de 1 pce.
- [Revendication 15] Bandage pneumatique comprenant une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, la composition étant présente dans au moins un flanc du bandage pneumatique.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 919894
FR 2305398

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2018/078307 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 3 mai 2018 (2018-05-03) * le document en entier * -----	1-15	B60B 1/00 B60B 11/00 C08K 3/04 C08K 3/06
A	FR 3 104 596 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 18 juin 2021 (2021-06-18) * revendications 1-15; tableau 5 * -----	1-15	C08K 5/09 C08K 5/47 C08L 23/08 C08L 47/00
A	WO 2022/189724 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 15 septembre 2022 (2022-09-15) * revendications 1-15; tableau 7 * -----	1-15	C08L 7/00 C08L 9/00
A	EP 2 749 594 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 2 juillet 2014 (2014-07-02) * le document en entier * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L B60C C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 novembre 2023		Trauner, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305398 FA 919894**

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 **27-11-2023**
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
WO 2018078307 A1	03-05-2018	CN 109890627 A	14-06-2019
		EP 3532305 A1	04-09-2019
		FR 3058148 A1	04-05-2018
		JP 7069149 B2	17-05-2022
		JP 2019534361 A	28-11-2019
		US 2020181356 A1	11-06-2020
		WO 2018078307 A1	03-05-2018

FR 3104596 A1	18-06-2021	CN 114829156 A	29-07-2022
		EP 4076984 A1	26-10-2022
		FR 3104596 A1	18-06-2021
		US 2023059504 A1	23-02-2023
		WO 2021123568 A1	24-06-2021

WO 2022189724 A1	15-09-2022	CN 116897105 A	17-10-2023
		FR 3120565 A1	16-09-2022
		WO 2022189724 A1	15-09-2022

EP 2749594 A1	02-07-2014	CN 103917590 A	09-07-2014
		EP 2749594 A1	02-07-2014
		JP 5918262 B2	18-05-2016
		JP WO2013077019 A1	27-04-2015
		US 2014213693 A1	31-07-2014
		WO 2013077019 A1	30-05-2013
