

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 136 776

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

②① N° d'enregistrement national :

22 06004

⑤① Int Cl⁸ : C 08 L 9/00 (2022.01), C 08 L 9/06, C 08 K 3/04, 3/
36, 5/32, B 60 C 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.06.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.12.23 Bulletin 23/51.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

⑦② Inventeur(s) : JEAN BAPTISTE DIT DOMINIQUE
FRANCOIS, MAMMERI KAHINA, IVANOV SERGEY et
NASYBULLIN RUSLAN.

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

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

⑤④ Composition de caoutchouc diénique comprenant une polynitrone.

⑤⑦ L'invention concerne une composition de caoutchouc
un élastomère diénique, une charge renforçante et un com-
posé qui est de formule (I) ou (II) dans lesquelles n est un
nombre entier allant de 2 à 4, n' est un nombre entier allant
de 1 à 3, m est un nombre entier supérieur ou égal à 2, R1
est un groupe de valence m reliant les cycles aromatiques
furanes du composé de formule (II), R2 est un groupe hydro-
carboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hété-
roatomes.

FR 3 136 776 - A1

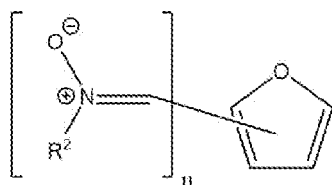


Description

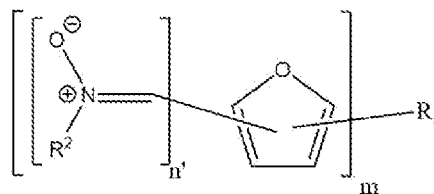
Titre de l'invention : Composition de caoutchouc diénique comprenant une polynitrone.

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc diénique renforcées par une charge et utilisables notamment pour la fabrication de pneumatiques pour véhicules.
- [0002] Il est connu de réticuler les élastomères diéniques dans une composition de caoutchouc pour conférer à la composition de caoutchouc les propriétés d'élasticité, de rigidité et de renforcement souhaitées selon l'application envisagée. Il est habituel depuis de très nombreuses années de recourir à la vulcanisation dans les compositions de caoutchouc diénique pour pneumatique.
- [0003] Il a été aussi proposé d'utiliser dans des compositions de caoutchouc diénique pour pneumatique des agents de réticulation autre que le soufre tels que des polynitrones. Par exemple, le document JP 2007070439 enseigne d'ajouter à une composition de caoutchouc diénique renforcée d'un noir de carbone une dinitrone aromatique, le composé diphenyl-p-phénylène dinitrone ou le composé diméthyl-p-phénylène dinitrone, pour améliorer les propriétés de cuisson et de fatigue de la composition de caoutchouc. Le document JP 2015098591 décrit aussi l'ajout de dinitrones aromatiques telles que le composé N,N'-[benzène-1,4-diyl diméthylidène]bis(N-phénylamine oxide) dans une composition de caoutchouc diénique renforcée d'une silice pour améliorer ses propriétés à la rupture. Le document WO 2015052131 A1 propose de remplacer un système de vulcanisation traditionnellement utilisé dans une composition de caoutchouc et relativement complexe par la multitude de ses composants que sont le soufre, les accélérateurs primaires ou secondaires et les activateurs de vulcanisation par un seul composé, une dinitrone telle que le composé N,N'-[benzène-1,3-diyl diméthylidène]bis(N-phénylamine oxide).
- [0004] La Demanderesse a découvert que l'utilisation d'une famille particulière de polynitrones aromatiques dans une composition de caoutchouc diénique renforcée d'une charge permet d'améliorer encore le compromis de ses propriétés que sont les propriétés mécaniques, notamment de traction, et les propriétés dynamiques. Les polynitrones utiles aux besoins de l'invention contiennent au moins deux atomes de carbone chacun constitutifs d'un dipôle nitrone distinct qui sont engagés chacun dans une liaison covalente avec un atome de carbone d'un cycle aromatique furane, distinct ou non.
- [0005] Ainsi un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc comprenant un élastomère diénique, une charge renforçante et un composé qui est de formule (I) ou

(II)



I



II

dans lesquelles

n est un nombre entier allant de 2 à 4,

n' est un nombre entier allant de 1 à 3,

m est un nombre entier supérieur ou égal à 2,

R^1 est un groupe de valence m reliant les cycles aromatiques furanes du composé de formule (II),

R^2 est un groupe hydrocarboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

[0006] Un autre objet de l'invention est un pneumatique qui contient une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Description détaillée

[0007] 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).

[0008] L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

[0009] 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.

[0010] Par élastomère diénique, doit être compris un élastomère comprenant des unités monomères diéniques, en particulier des unités de monomères diènes conjugués, notamment 1,3-diènes. On entend par unité monomère diénique toute unité qui résulte de l'insertion d'un diène dans une chaîne polymère et qui contient une double liaison carbone carbone.

- [0011] 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.
- [0012] L'élastomère diénique utile aux besoins de l'invention peut être :
- (a) - tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 24 atomes de carbone ;
 - (b) - tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 24 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère.
- [0013] Par copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 24 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère, il faut comprendre un copolymère d'un diène et d'un ou plusieurs autre(s) monomère(s). Comme autre monomère on peut citer l'éthylène, une oléfine et un diène, conjugué ou non, différent du premier diène.
- [0014] A titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 24 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes ayant 4 à 12 atomes de carbone, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène, ou encore un 1,3-diène de formule $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$, dans laquelle R représente une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone, tel que par exemple un monoterpène ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) linéaire, comme le myrcène, un sesquiterpène ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) linéaire, comme le farnésène etc. Tout particulièrement, à titre de diènes conjugués conviennent le 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène et le farnésène.
- [0015] A titre de diènes non conjugués conviennent les diènes non conjugués ayant de 6 à 12 atomes de carbone, tels que le 1,4-hexadiène, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène.
- [0016] A titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.
- [0017] A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-

tertiobutylstyrène.

[0018] A titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

[0019] Plus particulièrement, l'élastomère diénique est :

(a') - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b') - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c') - tout copolymère obtenu par copolymérisation de l'éthylène avec un ou plusieurs diènes conjugués.

[0020] De préférence, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe des élastomères constitué par les homopolymères de 1,3-butadiène, les homopolymères d'isoprène, les copolymères de 1,3-butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.

[0021] Une autre caractéristique de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de contenir une charge renforçante. Le taux total de charge renforçante dans la composition de caoutchouc est de préférence supérieur ou égal à 20 pce et inférieur ou égal à 200 pce, de manière très préférentielle supérieur ou égal à 25 pce et inférieur ou égal à 160 pce. Il est ajusté par l'homme du métier en fonction de l'usage de la composition de caoutchouc.

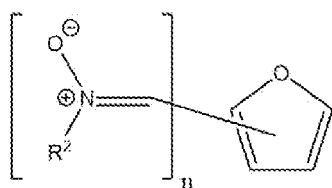
[0022] La composition de caoutchouc peut comprendre tout type de charge dite renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la préparation de pneumatiques, un noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges. La charge renforçante comprend préférentiellement un noir de carbone, une silice ou un mélange d'un noir de carbone et d'une silice.

[0023] 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. A titre d'un noir de carbone, on peut utiliser un (« one » en anglais) noir de carbone ou un mélange de noirs de carbone.

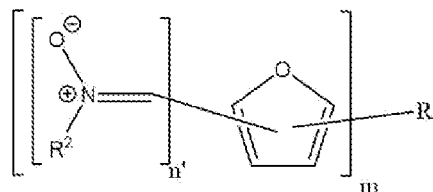
[0024] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande,

par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyles (-OH) à sa surface.

- [0025] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$, notamment de 60 à $300 \text{ m}^2/\text{g}$. On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).
- [0026] 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 silice (surface de ses particules) et l'élastomère. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins difonctionnels. Préférentiellement, 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.
- [0027] La composition de caoutchouc a encore pour autre caractéristique essentielle de contenir une polynitrone, un composé de formule (I) ou (II), de préférence de formule (I).



I



II

dans lesquelles

n est un nombre entier allant de 2 à 4,

n' est un nombre entier allant de 1 à 3,

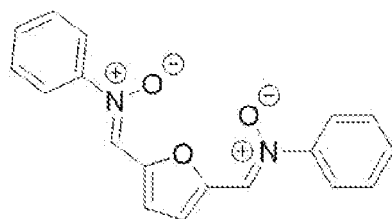
m est un nombre entier supérieur ou égal à 2,

R^1 est un groupe de valence m reliant les cycles aromatiques furanes du composé de formule (II),

R^2 est un groupe hydrocarboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

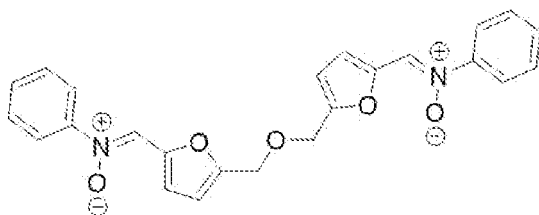
- [0028] De préférence, R^1 est un groupe hydrocarboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre, silicium, azote.
- [0029] R^1 peut être un groupe aliphatique contenant 1 à 25 atomes de carbone ou un groupe aromatique contenant 6 à 25 atomes de carbone. De préférence, R^1 est un groupe aliphatique saturé. Lorsque R^1 est un groupe aliphatique saturé, il peut être linéaire, cyclique ou ramifié. Selon une première variante, R^1 est un groupe alcanediyle de formule $-C_yH_{2y}-$, y étant un nombre entier allant de 1 à 6, préférentiellement de 1 à 3. Selon une deuxième variante, R^1 est un groupe alcanediyle interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène de formule $-(C_xH_{2x}-O)_p-C_xH_{2x}-$, x étant un nombre entier allant de 1 à 6, préférentiellement de 1 à 3, p étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement égal à 1 ou à 2.
- [0030] R^2 peut être un groupe aliphatique contenant 1 à 25 atomes de carbone ou un groupe aromatique contenant 6 à 25 atomes de carbone. De préférence, R^2 est choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles.
- [0031] Dans la formule (I), n est préférentiellement égal à 2. Dans la formule (II), m est préférentiellement égal à 2 et n' est égal à 1. Selon une première variante, m est égal à 2 et R^1 est un groupe alcanediyle de formule $-C_yH_{2y}-$, y étant un nombre entier allant de 1 à 6, préférentiellement de 1 à 3. Selon une deuxième variante, m est égal à 2 et R^1 est un groupe alcanediyle interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène de formule $-(C_xH_{2x}-O)_p-C_xH_{2x}-$, x étant un nombre entier allant de 1 à 6, préférentiellement de 1 à 3, p étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement égal à 1 ou à 2, plus préférentiellement égal à 1.

[0032] A titre de composés de formule (I), conviennent tout particulièrement les composés pour lesquels n est égal à 2 et R² est méthyle ou phényle, plus particulièrement le composé N,N'-[2,5-furandiylldiméthylidyne]bis(N-phénylamine oxide) de formule (III).



(III)

[0033] A titre de composé de formule (II), conviennent tout particulièrement les composés pour lesquels m est égal à 2, n' est égal à 1, R² est méthyle ou phényle et R¹ est un groupe alcanediyle de formule -C_yH_{2y}-, y étant un nombre entier allant de 1 à 3, ou un groupe de formule -(C_xH_{2x}-O)_p-C_xH_{2x}-, x étant un nombre entier allant de 1 à 3, p étant égal à 1, plus particulièrement le composé N,N'-[oxybis(méthylène-5,2-furandiylméthylidyne)]bis (N-phénylamine oxide)] de formule (IV).



(IV)

[0034] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la polynitrone est avantageusement de formule (III).

[0035] Les polynitrones peuvent être synthétisées selon les méthodes de synthèse bien connues pour synthétiser les nitrones qui résultent de l'addition d'un réactif qui est une hydroxylamine sur un substrat qui est un aldéhyde. Dans le cas de la synthèse d'une polynitrone utile aux besoins de l'invention, le réactif est l'hydroxylamine substituée par le groupe R² et le substrat est un composé qui contient au moins deux fonctions aldéhydes liées de façon covalente avec un atome de carbone d'un cycle aromatique furane.

[0036] Le composé polynitrone de formule (I) ou (II) est utile aux besoins de l'invention à titre d'agent de réticulation et compose le système de réticulation de la composition de caoutchouc. Selon l'invention, la composition de caoutchouc comprend un agent de réticulation qui est un composé de formule (I) ou un mélange de composés de formule (I), un composé de formule (II) ou un mélange de composés de formule (II) ou bien le

mélange d'au moins un composé de formule (I) et d'au moins un composé de formule (II). Le taux molaire de composé de formule (I) ou (II) dans la composition de caoutchouc, qu'il s'agisse d'un seul composé polynitrone utile aux besoins de l'invention ou d'un mélange de polynitrones, est ajusté par l'homme du métier selon le niveau de rigidité requis par l'application envisagée de la composition de caoutchouc. Il est préférentiellement de 0.01% à 10%, plus préférentiellement de 0.05 à 2% en mole de motif constitutif de l'élastomère diénique.

[0037] La composition de caoutchouc peut comprendre en outre dans son système de réticulation du soufre, sous la forme de soufre moléculaire ou d'un donneur de soufre, un accélérateur de vulcanisation et un activateur de vulcanisation. Le soufre moléculaire (S_8), les donneurs de soufre, les accélérateurs de vulcanisation et les activateurs de vulcanisation sont des composés bien connus de l'homme du métier des compositions de caoutchouc diénique comme le décrit le document « Compounding and Vulcanization » de R. Rajesh Babu *et al.*, publié dans « Advances in Elastomer I, Advanced Structured Materials 11, Ed Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, pages 83-135. Ils constituent les systèmes de vulcanisation traditionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc diénique par exemple pour pneumatique.

[0038] L'utilisation d'une polynitrone de formule (I) ou (II) dans une composition de caoutchouc diénique renforcée d'une charge a l'avantage de pouvoir diminuer la part d'un système de vulcanisation dans le système de réticulation de la composition de caoutchouc conforme à l'invention et même de s'affranchir de l'utilisation d'un système de vulcanisation dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention. Comme un système de vulcanisation contient généralement au moins trois ingrédients que sont le soufre ou le donneur de soufre, l'accélérateur de vulcanisation et l'activateur de vulcanisation, l'utilisation de la polynitrone dans la composition de caoutchouc permet de simplifier ainsi la formulation d'une composition de caoutchouc par le simple remplacement du système de vulcanisation par un seul composé, la polynitrone. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc conforme à l'invention contient préférentiellement moins de 1 pce de soufre, qu'il provienne d'une source moléculaire (S_8) ou d'un donneur de soufre. Avantageusement, selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, elle est dépourvue de soufre, qu'il provienne d'une source moléculaire (S_8) ou d'un donneur de soufre.

[0039] La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à constituer des articles finis en caoutchouc tels que des pneumatiques, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-

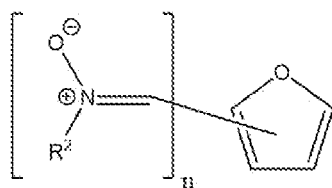
oxydants, des agents anti-fatigue.

[0040] La composition de caoutchouc conforme à l'invention est fabriquée dans des mélanges 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 ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une 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 système de réticulation.

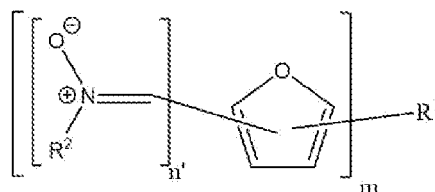
[0041] La composition de caoutchouc peut être calandree ou extrudée sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable dans un pneumatique. La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation), soit à l'état cuit (après réticulation) et peut constituer tout ou partie d'un article semi-fini, en particulier destiné à être utilisé dans un bandage pneumatique ou non pneumatique. La réticulation est conduite à une température généralement comprise entre 100 et 200°C préférentiellement entre 120°C et 180°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 minutes en fonction notamment de la température de cuisson de la composition considérée.

[0042] En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 20 :

[0043] Mode 1 : Composition de caoutchouc comprenant un élastomère diénique, une charge renforçante et un composé qui est de formule (I) ou (II)



I



II

dans lesquelles

n est un nombre entier allant de 2 à 4,

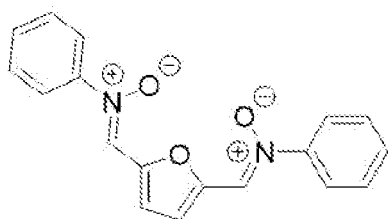
n' est un nombre entier allant de 1 à 3,

m est un nombre entier supérieur ou égal à 2,

R¹ est un groupe de valence m reliant les cycles aromatiques furanes du composé de formule (II),

R² est un groupe hydrocarboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

- [0044] Mode 2 : Composition de caoutchouc selon le mode 1 dans laquelle R^1 est un groupe hydrocarboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.
- [0045] Mode 3 : Composition de caoutchouc selon le mode 1 ou 2 dans laquelle R^1 est un groupe aliphatique saturé.
- [0046] Mode 4 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans laquelle R^1 est un groupe alcanediyle de formule $-C_yH_{2y}-$, y étant un nombre entier allant de 1 à 6, ou un groupe alcanediyle interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène de formule $-(C_xH_{2x}-O)_p-C_xH_{2x}-$, x étant un nombre entier allant de 1 à 6, p étant un nombre entier supérieur ou égal à 1.
- [0047] Mode 5 : Composition de caoutchouc selon le mode 4 dans laquelle y va de 1 à 3.
- [0048] Mode 6 : Composition de caoutchouc selon le mode 4 ou 5 dans laquelle x va de 1 à 3.
- [0049] Mode 7 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 4 à 6 dans laquelle p est égal à 1 ou à 2.
- [0050] Mode 8 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans laquelle R^2 est choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles.
- [0051] Mode 9 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 8 dans laquelle n est égal à 2 dans la formule (I).
- [0052] Mode 10 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 9 dans laquelle n est égal à 2 et R^2 est méthyle ou phényle dans la formule (I).
- [0053] Mode 11 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans laquelle le composé de formule (I) est le composé N,N'-[2,5-furandiyldimethyldiène]bis(N-phénylamine oxide) de formule (III).

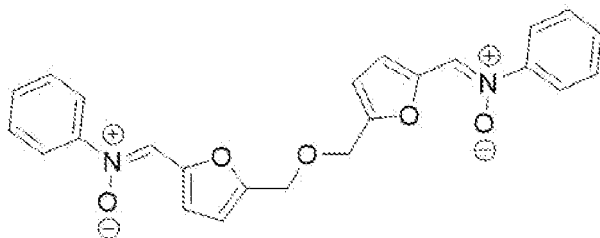


(III)

- [0054] Mode 12 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 11 dans laquelle dans la formule (II) m est égal à 2 et n' est égal à 1.
- [0055] Mode 13 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 12 dans laquelle m est égal à 2, n' est égal à 1, R^2 dans la formule (II) est méthyle ou phényle et R^1 est un groupe alcanediyle de formule $-C_yH_{2y}-$, y étant un nombre entier allant de 1 à 3, ou un groupe de formule $-(C_xH_{2x}-O)_p-C_xH_{2x}-$, x étant un nombre entier allant de 1 à

3, p étant égal à 1.

- [0056] Mode 14 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 13 dans laquelle le composé de formule (II) est le composé N,N'-[oxybis(méthylène-5,2-furandiylméthylidyne)]bis (N-phénylamine oxide)] de formule (IV).



(IV)

- [0057] Mode 15 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 14 dans laquelle le taux molaire de composé de formule (I) ou (II) est de 0.01% à 10% en mole de motif constitutif de l'élastomère diénique.
- [0058] Mode 16 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans laquelle le taux molaire de composé de formule (I) ou (II) est de 0.05 à 2% en mole de motif constitutif de l'élastomère diénique.
- [0059] Mode 17 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 16 dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone, une silice ou un mélange d'un noir de carbone et d'une silice.
- [0060] Mode 18 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 17 dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe des élastomères constitué par les homopolymères de 1,3-butadiène, les homopolymères d'isoprène, les copolymères de 1,3-butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.
- [0061] Mode 19 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 18 dans laquelle le composé est de formule (I).
- [0062] Mode 20 : Pneumatique qui contient une composition de caoutchouc définie à l'un quelconque des modes 1 à 19.
- [0063] Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

- [0064] Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques $\tan\delta$ (max) 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. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0.1% à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0.1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le facteur de perte $\tan\delta$ et le module de cisaillement noté G^* entre les valeurs à 0,1 et 100% de déformation. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan\delta$ observée, notée $\tan\delta_{\max}$ et l'écart du module de cisaillement noté ΔG^* . Les résultats sont exprimés en base 100. Dans le cas de $\tan\delta_{\max}$, un résultat inférieur à 100 indiquera une diminution de la valeur concernée, c'est-à-dire une diminution de l'hystérèse, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée. Dans le cas de ΔG^* , un résultat inférieur à 100 indiquera une diminution de la valeur concernée, c'est-à-dire une diminution de non linéarité (effet Payne), et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

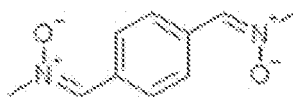
[0065] Essais de traction :

Les essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988, avec une éprouvette de type H2, la vitesse de traction étant de 500 mm/min. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en première élongation les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 100% et 300% d'allongement notés respectivement MSA100 et MSA300 à $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %). Les résultats sont exprimés en base 100. Une valeur supérieure à 100 indique un résultat amélioré.

[0066] Préparation des polynitrones :

[0067] Polynitrone 1 : Le composé

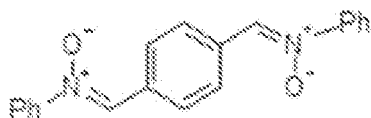
N,N'-[benzène-1,4-diyl diméthylidène]bis(N-méthylamine oxide) (CAS N° 63418-55-3) est préparé selon le mode opératoire décrit dans le document JP 2007070439.



[0068] Polynitrone 2 : Le composé

N,N'-[benzène-1,4-diyl diméthylidène]bis(N-phénylamine oxide) (CAS N° 1586-93-2) est préparé selon le mode opératoire décrit dans le document

JP 2007070439.



- [0069] Polynitrone 3 : Le composé N,N'-[benzène-1,3-diyl diméthylidène]bis(N-méthylamine oxide) (CAS N° 1161001-51-9) est préparé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2009136920.



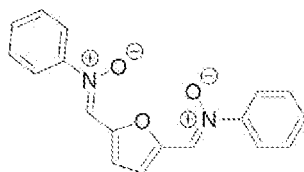
- [0070] Polynitrone 4 : Le composé N,N'-[benzène-1,3-diyl diméthylidène]bis(N-phénylamine oxide) (N°CAS : 15351-52-7) est préparé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2015052131.



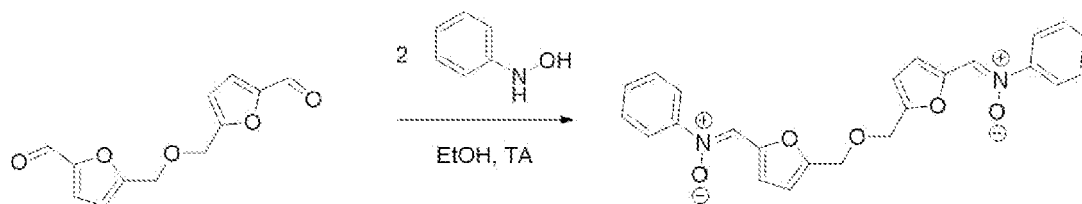
- [0071] Polynitrone 5 : Le composé N,N'-[2,5-thiophènediyl diméthylidène]bis(N-phénylamine oxide) (N°CAS : 1134370-29-8) est préparé selon le mode opératoire décrit dans le document US 20090082580.



- [0072] Polynitrone 6 : Le composé (N,N'-[2,5-furandiyl diméthylidène]bis(N-phénylamine oxide, CAS n°1251471-39-2) est préparé selon le mode opératoire décrit dans l'article Journal of Molecular Structure (2010), 977(1-3), 175-179.



- [0073] Polynitrone 7 : La bisnitrone B (N,N'-[oxybis(méthylène-5,2-furandiylméthylidène)]bis (N-phénylamine oxide)) est préparée selon le schéma réactionnel et le mode opératoire suivants :

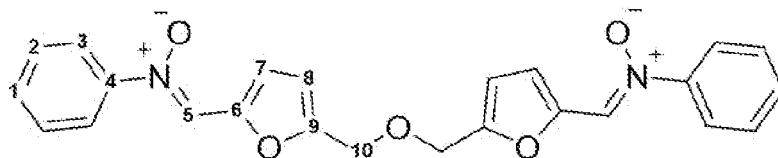


Le composé 5,5'-(oxybis(méthylène))bis(furan-2-carbaldéhyde) est décrit dans la littérature et peut être synthétisé par exemple selon : *Angew. Chem. Int. Ed.***2016**, 55, 8338-8342 et *Chem. Asian J.***2017**, 12, 2652-2655.

Dans une deuxième étape, à une suspension du 5,5'-(oxybis(méthylène))bis(furan-2-carbaldéhyde) (2.95g; 12.6 mmol) dans l'éthanol anhydre (50 mL) est ajoutée de la *N*-phénylhydroxylamine (3.02g; 27.7 mmol). Le mélange réactionnel est ensuite agité à 20°C pendant 16-17 heures avant d'être dilué par de l'éther de pétrole (40 mL). Après 10-12 minutes sous vive agitation à température ambiante, le précipité obtenu est filtré, lavé en série par du méthyl tert-butyl éther (2x10 mL), de l'éther de pétrole (2x10 mL), puis séché.

Un solide brun (3.928g; 9.43 mmol) de pureté molaire à 98% RMN est obtenu avec un rendement de 75%.

Les attributions des signaux en RMN ^1H , ^{13}C sont répertoriés dans le tableau suivant :



Nº	δ ^1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	~7.49	129.9
2	7.87-7.90	120.8
3	~7.45	129.1
4	/	146.8
5	8.70	123.5
6	/	147.9
7	7.76	116.0
8	6.70	112.5
9	/	153.4
10	4.52	63.2

Solvant : DMSO- d_6

Calibration en ^1H à 2.44 ppm ; calibration en ^{13}C à 39.5 ppm.

[0074] Préparation des compositions de caoutchouc :

Pour la préparation des compositions C0, C1 à C7, on procède de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, l'élastomère diénique, la charge renforçante, puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de réticulation (composé polynitrone) ou du système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide). On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 160°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de réticulation (composé polynitrone) ou le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 70°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min.

[0075] Les compositions C0, C1 à C7 ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit sous la forme de profilés utilisables directement, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques. Les éprouvettes sont ensuite placées sous presse à une température entre 170 et 180°C pendant 30 min pour les compositions C1 à C6 à base de polynitrones ou à une température comprise entre 150 et 160°C pour la composition C0 comprenant un système de vulcanisation.

[0076] Les formulations des compositions de caoutchouc C0, C1 à C7 sont décrites dans le tableau 1, les proportions des ingrédients des compositions de caoutchouc sont exprimées en pce. La teneur en polynitrone introduite dans les compositions C1 à C7 correspond à un taux molaire de 0.42% par rapport au motif constitutif de SBR.

[0077] La composition de caoutchouc C0 est une composition de caoutchouc qui a pour système de réticulation un système de vulcanisation traditionnellement utilisé dans les compositions de caoutchouc pour pneumatique.

[0078] Les compositions de caoutchouc C1 à C7 sont toutes des compositions de caoutchouc dans lesquelles l'agent de réticulation est une polynitrone. Les compositions de caoutchouc C1 à C5 sont des compositions de caoutchouc non conformes à l'invention, puisqu'elles contiennent une polynitrone, respectivement la polynitrone 1 à 5, répondant ni à la formule (I), ni à la formule (II). Les compositions de caoutchouc C6 et C7 sont des compositions de caoutchouc conformes à l'invention, puisqu'elles contiennent respectivement une polynitrone de formule (I) et une polynitrone de formule (II).

[0079] Les résultats figurent dans le tableau 2.

[0080] Parmi les compositions de caoutchouc qui contiennent une polynitrone, les com-

positions C6 et C7 sont les compositions de caoutchouc qui ont les plus faibles valeurs de $\tan\delta$ max et présentent les modules sécants à 100% et à 300% les plus élevés.

L'utilisation de la composition C6 et de la composition C7 s'accompagne d'une amélioration des propriétés d'hystérèse et de traction vues respectivement au travers de $\tan\delta$ max et des modules sécants à 100% et à 300% à 23°C par rapport aux autres polynitrones.

- [0081] Par ailleurs, il est observé que comparativement à l'utilisation de la polynitrone 5, l'utilisation de la polynitrone 6 et de la polynitrone 7 confère à une composition de caoutchouc à la fois une hystérèse plus faible et une non-linéarité plus faible alors même que la polynitrone 6 se différencie de la polynitrone 5 seulement par la nature du cycle aromatique, un cycle furane dans la polynitrone 5, un cycle thiophène dans la polynitrone 6 et que la polynitrone 7 contient deux cycles furanes au lieu d'un.
- [0082] Il est constaté que c'est aussi la composition C6 qui présente les propriétés à la rupture les plus proches de celles de la composition C0, tant à 23°C qu'à 100°C. Le remplacement du système de vulcanisation de la composition C0 par le système de réticulation de la composition C6, en l'espèce la polynitrone 6, ne modifie quasiment pas les propriétés de traction de la composition de caoutchouc, contrairement aux autres polynitrones.
- [0083] La réticulation à l'aide d'une polynitrone qui a pour caractéristique de contenir au moins deux dipôles nitronne attachés directement à un cycle aromatique furane a l'avantage de conférer à une composition de caoutchouc la plus faible hystérèse comparativement à une réticulation à l'aide de nitronne ne présentant pas cette caractéristique. Par ailleurs, ce résultat est obtenu sans modifier substantiellement les propriétés d'hystérèse et de traction d'une composition de caoutchouc vulcanisée dans le cas de l'utilisation d'une polynitrone de formule (I).
- [0084] Le remplacement du système de vulcanisation traditionnellement utilisé dans les compositions de caoutchouc diénique par un seul composé, une polynitrone utile aux besoins de l'invention, permet bien de simplifier la formulation des compositions de caoutchouc diénique.

[0085] [Tableaux1]

composition	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
SBR (1)	100	100	100	100	100	100	100	100
N234 (2)	54	54	54	54	54	54	54	54
Antioxydant (3)	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO (4)	2							
Acide Stéarique (5)	2.70							
Accélérateur (6)	1.50							
Soufre	1.50							
Polynitrone 1		1.22						
Polynitrone 2			2.00					
Polynitrone 3				1.22				
Polynitrone 4					2.00			
Polynitrone 5						2.04		
Polynitrone 6							1.92	
Polynitrone 7								2.46

(1) Copolymère de 1,3-butadiène et de styrène (SBR) contenant 26% en masse d'unité styrène et 24% en masse d'unité butadiène-1,2 par rapport à la partie butadiénique, de température de transition vitreuse, Tg, de -48°C mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999) ;

(2) Noir de carbone N234 ;

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

(4) Oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore) ;

(5) Stéarine ("Pristerene 4931" - société Uniqema) ;

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

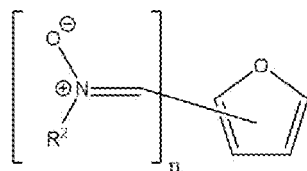
[0086] Tableau 2 :

Composition	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Extensométrie à 23°C								
Allongement rupture (%)	93	88	147	140	130	141	100	117

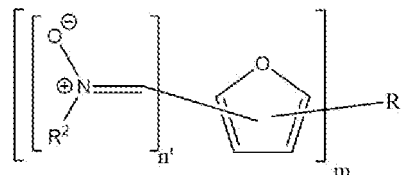
Contrainte rupture (MPa)	100	15	36	32	74	48	100	69
MSA100	94	47	47	50	62	62	100	75
MSA300	106	21	27	27	55	38	100	57
MSA300/MSA100	113	43	56	52	89	61	100	76
Extensométrie à 100°C								
Allongement rupture (%)	105	85	163	161	153	163	100	120
Contrainte rupture (MPa)	106	14	43	38	91	58	100	67
Propriétés dynamiques à 60°C								
tanδ max	96	120	127	126	117	135	100	108
ΔG*	143	59	97	91	81	120	100	92

Revendications

[Revendication 1] Composition de caoutchouc comprenant un élastomère diénique, une charge renforçante et un composé qui est de formule (I) ou (II)



I



II

dans lesquelles

n est un nombre entier allant de 2 à 4,

n' est un nombre entier allant de 1 à 3,

m est un nombre entier supérieur ou égal à 2,

R¹ est un groupe de valence m reliant les cycles aromatiques furanes du composé de formule (II),

R² est un groupe hydrocarboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

[Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle R¹ est un groupe hydrocarboné pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

[Revendication 3] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle R¹ est un groupe aliphatique saturé.

[Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle R¹ est un groupe alcanediyle de formule $-C_yH_{2y}-$, y étant un nombre entier allant de 1 à 6, préférentiellement de 1 à 3, ou un groupe alcanediyle interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène de formule $-(C_xH_{2x}-O)_p-C_xH_{2x}-$, x étant un nombre entier allant de 1 à 6, préférentiellement de 1 à 3, p étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement égal à 1 ou à 2.

[Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle R² est choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles.

[Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle n est égal à 2.

[Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle m est égal à 2 et n' est égal à 1.

- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle le taux molaire de composé de formule (I) ou (II) est de 0.01% à 10% en mole de motif constitutif de l'élastomère diénique, préférentiellement de 0.05 à 2% en mole de motif constitutif de l'élastomère diénique.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone, une silice ou un mélange d'un noir de carbone et d'une silice.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe des élastomères constitué par les homopolymères de 1,3-butadiène, les homopolymères d'isoprène, les copolymères de 1,3-butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle le composé est de formule (I).
- [Revendication 12] Pneumatique qui contient une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 907443
FR 2206004

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	FR 3 011 551 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 10 avril 2015 (2015-04-10) * page 1 * * page 8 – page 9 * * exemple A; tableaux 1, 2 * * exemples B1, B2; tableaux 3, 4 * * revendications 1-11 * -----	1-12	C08L9/00 C08L9/06 C08K3/04 C08K3/36 C08K5/32 B60C1/00
A	US 2010/273910 A1 (CINAR HAKAN [DE] ET AL) 28 octobre 2010 (2010-10-28) * alinéa [0001] * * alinéa [0014] * * alinéa [0017] – alinéa [0018] * * alinéa [0026] – alinéa [0033] * * exemples 1-6, 10-15 * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08K B60C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 janvier 2023		Laïb, Samia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2206004 FA 907443**

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 **05-01-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3011551 A1	10-04-2015	FR 3011551 A1	10-04-2015
		WO 2015052131 A1	16-04-2015

US 2010273910 A1	28-10-2010	AU 2008334883 A1	18-06-2009
		CN 101932644 A	29-12-2010
		DE 102007059733 A1	18-06-2009
		EP 2225321 A1	08-09-2010
		JP 5592798 B2	17-09-2014
		JP 2011506650 A	03-03-2011
		KR 20100117556 A	03-11-2010
		US 2010273910 A1	28-10-2010
		WO 2009074310 A1	18-06-2009
