

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC.

②② Date de dépôt : 09.10.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société civile — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 10.04.20 Bulletin 20/15.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 04.12.20 Bulletin 20/49.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : ARAUJO DA SILVA JOSE-CARLOS,
CROCHET AURORE et LEMERLE FREDERIC.

⑦③ Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société civile.

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



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, de préférence dans des flancs de pneumatique.

Un pneumatique comporte usuellement deux bourrelets destinés à entrer en contact avec une jante, un sommet composé d'au moins une armature de sommet et une bande de roulement, deux flancs, le pneumatique étant renforcé par une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets. Un flanc est une couche élastomère disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.

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

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

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

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

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

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

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

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

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

Dans la présente demande, on entend par « l'ensemble des unités monomères de l'élastomère » ou « la totalité des unités monomères de l'élastomère » tous les motifs de répétitions constitutifs de l'élastomère qui résultent de l'insertion des monomères dans la chaîne élastomère par polymérisation. Sauf indication contraire, les teneurs en une unité monomère ou motif de répétition dans l'élastomère diénique fortement saturé sont données en pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère.

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les élastomères, les plastifiants, les charges ...

5

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

15 préférentiellement au plus 90% en mole d'unité éthylène.

Le copolymère utile aux besoins de l'invention, également désigné ci-après sous l'appellation d'élastomère diénique fortement saturé, comprend aussi des unités 1,3-diène résultant de la polymérisation d'un 1,3-diène. De manière connue, l'expression « unité 1,3-diène » fait

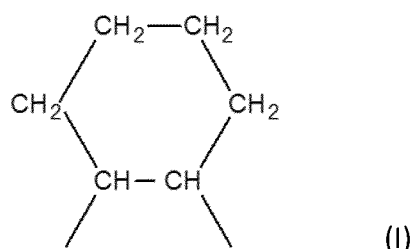
20 référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas de l'isoprène. Les unités 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ou d'un mélange de 1,3-diènes, le ou les 1,3-diènes ayant 4 à 12 atomes de carbone, tels que tout particulièrement le 1,3-butadiène et l'isoprène. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.

25

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (I). La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I) dans le copolymère peut résulter d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne polymère au

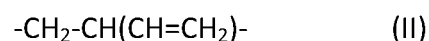
30 cours de sa croissance.

35



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

40



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

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

10 Lorsque l'élastomère diénique fortement saturé comprend des unités de formule (I) ou des unités de formule (II) ou encore des unités de formule (I) et des unités de formule (II), les pourcentages molaires des unités de formule (I) et des unités de formule (II) dans l'élastomère diénique fortement saturé, respectivement o et p , satisfont de préférence à l'équation suivante (eq. 1), de manière plus préférentielle à l'équation (eq. 2), o et p étant calculés sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique
15 fortement saturé.

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

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

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

25 L'élastomère diénique fortement saturé, en particulier selon le premier mode de réalisation, selon le deuxième mode de réalisation, selon le troisième mode de réalisation et selon le quatrième mode de réalisation, peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèses connues de l'homme du métier, notamment en fonction de la microstructure visée de l'élastomère diénique fortement saturé. Généralement, il peut être préparé par copolymérisation au moins d'un 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, et d'éthylène et
30 selon des méthodes de synthèse connues, en particulier en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène. On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes, lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les documents EP 1 092 731, WO 2004035639, WO 2007054223 et WO 2007054224 au nom de la Demanderesse. L'élastomère diénique fortement saturé, y compris lorsqu'il est
35 statistique, peut être préparé aussi par un procédé utilisant un système catalytique de type préformé comme ceux décrits dans les documents WO 2017093654 A1, WO 2018020122 A1 et WO 2018020123 A1.

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

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

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

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

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

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

Le système de réticulation peut être à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides. De préférence, le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur de vulcanisation. On peut utiliser comme accélérateur de vulcanisation tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés sulfénamides suivants : N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS") et les mélanges de ces composés.

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

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

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

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

La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le soufre ou le donneur de soufre et l'accélérateur de vulcanisation.

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

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un flanc pour pneumatique.

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

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

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

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

II.1 Tests et mesures :

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

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

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

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

25 La préparation des échantillons non solubles est faite dans des rotors remplis avec le matériau analysé et un solvant deutéré permettant le gonflement, en général du chloroforme deutéré (CDCl_3). Le solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Les quantités de matériau utilisées sont ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisante.

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

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

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

40 Pour la RMN du carbone est utilisée une séquence simple impulsion 30° avec un découplage du proton uniquement pendant l'acquisition pour éviter les effets « Overhauser Nucléaire »

(NOE) et rester quantitatif. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure

quantitative.
Les mesures de RMN sont réalisées à 25°C.

II.1-2 Propriétés dynamiques :

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

II.1-3 Essais de traction :

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

II.1-4 Résistance à l'ozone :

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

II.2 Préparation des compositions de caoutchouc :

Quatre compositions de caoutchouc T, A, C1 et C2 dont le détail de la formulation figure dans le tableau 1, ont été préparées de la manière suivante :

On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C, successivement les élastomères, le noir de carbone ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du soufre et de l'accélérateur de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une

température maximale de « tombée » de 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et l'accélérateur de vulcanisation sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple une dizaine de minutes).

5

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur 2 à 3mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leur propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées pour constituer un flanc de pneumatique

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

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

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

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

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

II.3 Résultats :

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

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

5 Les résultats montrent que les compositions de caoutchouc C3 et C4 sont les compositions de caoutchouc qui présentent le meilleur compromis en terme de performance entre les propriétés de rigidité, d'hystérèse, de cohésion et de résistance à l'ozone. Des pneumatiques dont les flancs sont constitués des compositions C3 ou C4 ont des performances tout à fait améliorées et sont particulièrement adaptés pour être montés sur des véhicules de tourisme.

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

Tableau 1

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

(1) Caoutchouc naturel

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

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

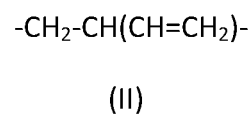
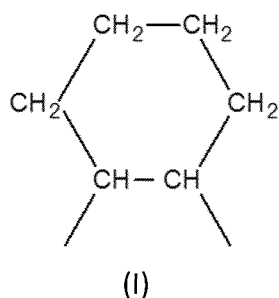
(4) N330

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

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

Revendications

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



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

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**US 2013/324660 A1 (MATSUSHITA JUNKO [JP]
ET AL) 5 décembre 2013 (2013-12-05)**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT