

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC A BASE D'UN ELASTOMERE FORTEMENT SATURE ET D'UN PLASTIFIANT LIQUIDE POLAIRE.

②② Date de dépôt : 17.05.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 24.11.23 Bulletin 23/47.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 19.04.24 Bulletin 24/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

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

⑦③ Titulaire(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite.*

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



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC A BASE D'UN ELASTOMERE FORTEMENT SATURE ET D'UN PLASTIFIANT LIQUIDE POLAIRE

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc comportant un élastomère diénique fortement saturé, en particulier des compositions destinées à être utilisées dans un pneumatique.
- [0002] Un pneumatique doit obéir de manière connue à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une faible résistance au roulement, une résistance élevée à l'usure, ainsi qu'une adhérence élevée sur route sèche comme mouillée.
- [0003] Parmi ces propriétés, la résistance au roulement et la résistance à l'usure s'avèrent être les plus importantes du point de vue de l'environnement car elles permettent respectivement de diminuer la consommation de carburant et de prolonger la durée des pneumatiques.
- [0004] Les compositions de caoutchouc diénique traditionnellement utilisées dans le pneumatique sont des compositions de caoutchouc renforcées par des élastomères diéniques fortement insaturés comme les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène et de styrène. Il a été proposé, notamment dans le document WO 2014/114607 A1, d'utiliser des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène dans des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Les compositions de caoutchouc renforcées de copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène sont notamment décrites pour améliorer le compromis de performances d'un pneumatique que sont la résistance à l'usure et la résistance au roulement.
- [0005] Or, il demeure toujours intéressant pour les manufacturiers de pneumatiques d'améliorer le compromis global de performances, en tenant compte notamment de l'adhérence sur sol mouillé. Toutefois, il est connu que la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé sont des performances très souvent antinomiques. Il existe donc un réel besoin de disposer de solution permettant d'améliorer le compromis de performances entre la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé.
- [0006] Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de manière inattendue que l'utilisation d'un plastifiant liquide spécifique, associé à un copolymère fortement saturé contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène permet d'améliorer simultanément la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé.
- [0007] Ainsi un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- une matrice élastomère comprenant au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95%, le copolymère ne contenant pas d'unité 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,
- un plastifiant liquide polaire présentant une Tg inférieure à -80°C ,
- au moins 30 pce de silice,
- au moins un agent de couplage de la silice à un élastomère diénique,
- un système de réticulation.

[0008] L'invention a également pour objet un article en caoutchouc comprenant une composition selon l'invention, en particulier un bandage pneumatique ou non-pneumatique dont la bande de roulement comprend une composition selon l'invention.

I- DÉFINITIONS

[0009] 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.

[0010] Par l'expression « composition à base de », il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

[0011] Par « matrice élastomère », on entend l'ensemble des élastomères de la composition, y compris le copolymère défini ci-dessous.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 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".

[0015] 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.

- [0016] 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

II-1 Matrice élastomère

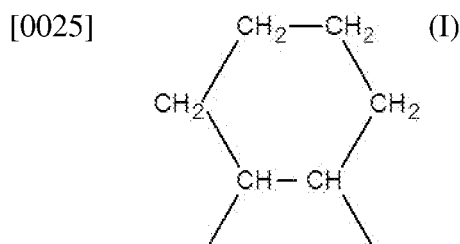
- [0017] Selon l'invention, la matrice élastomère comprend au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentent entre 50% et 95% en mole des unités monomères du copolymère, le copolymère ne contenant pas d'unité d'un 1,3-diène 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 (ci-après dénommé « le copolymère »).
- [0018] 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. Le copolymère peut ainsi comprendre des unités monomères différentes des unités éthylène et des unités 1,3-diène. Par exemple, le copolymère peut comprendre également des unités alpha-oléfiniques, notamment des unités alpha-oléfiniques ayant de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement ayant 3 à 6 atomes de carbone. Par exemple, les unités alpha-oléfiniques peuvent être choisies dans le groupe constitué par le propylène, le butène, le pentène, l'hexène ou leurs mélanges. Toutefois, le copolymère ne comprend pas d'unité 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.
- [0019] De manière connue, l'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne élastomère.
- [0020] 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.
- [0021] 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 12 atomes de carbone, par exemple des unités 1,3-butadiène, 2-méthyl-1,3-butadiène (ou isoprène). De préférence encore, les unités 1,3-diène sont majoritairement, en

mole, voire préférentiellement exclusivement, des unités 1,3-butadiène.

[0022] Dans le copolymère, les unités éthylène représentent entre 50% et 95% en mole des unités monomères du copolymère. Avantageusement, les unités éthylène dans le copolymère représentent entre 55% et 90%, de préférence de 60% à 90%, de préférence de 70% à 85%, en mole des unités monomères du copolymère.

[0023] Avantageusement, le copolymère est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène), c'est-à-dire, selon l'invention, un copolymère constitué exclusivement d'unités éthylène et d'unité 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène). Bien entendu, conformément à l'invention, le 1,3-diène est de formule différente de $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

[0024] Lorsque le copolymère est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, celui-ci contient avantageusement des unités de formule (I) ci-dessous et/ou (II) ci-dessous. La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I) 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.



[0026] Par exemple, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène peut être dépourvu d'unités de formule (I). Dans ce cas, il contient de préférence des unités de formule (II).

[0027] Lorsque le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène 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 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.

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

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

[0028] Selon l'invention, le copolymère, de préférence le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène), est un copolymère statistique.

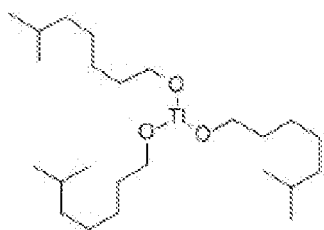
[0029] Avantageusement, la masse moyenne en nombre (Mn) du copolymère, de préférence du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène) est comprise dans un domaine allant de 100 000 à 300 000 g/mol, de préférence de

150 000 à 250 000 g/mol.

- [0030] La Mn du copolymère est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) telle que décrite au point III-1.2 ci-dessous.
- [0031] Le copolymère 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.
- [0032] Le copolymère peut être constitué d'un mélange de copolymères contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène qui se différencient des uns des autres par leurs microstructures et/ou par leurs macrostructures.
- [0033] Selon l'invention, la matrice élastomère peut comprendre au moins un autre élastomère diénique, qui n'est pas le copolymère tel que défini ci-dessus, mais cela n'est pas nécessaire. Ainsi, préférentiellement, le taux de l'au moins un copolymère est compris dans un domaine allant de 30 à 100 pce, de préférence de 50 à 100 pce, de préférence encore de 80 à 100 pce. Avantagusement, l'au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène est le seul élastomère de la composition, c'est-à-dire qu'il représente 100% en masse de la matrice élastomère.
- [0034] Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (*i.e.*, un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Cette définition inclut le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène.
- [0035] Lorsque la matrice élastomère comprend au moins un autre élastomère diénique, qui n'est pas le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, l'au moins un autre élastomère peut être, par exemple choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. Les copolymères de butadiène sont particulièrement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR).

II-2 Système plastifiant

- [0036] La composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'au moins un plastifiant liquide polaire présentant une T_g inférieure à -80°C . Par définition, un plastifiant liquide est liquide à température ambiante (20°C , 1 atm).
- [0037] De manière particulièrement avantageuse également, le plastifiant liquide polaire présente une T_g comprise dans un domaine allant de -200°C à -95°C , de préférence de -140°C à -100°C .
- [0038] Avantageusement, le plastifiant liquide polaire, c'est-à-dire le plastifiant polaire présentant une T_g inférieure à -80°C , est choisi dans le groupe constitué par les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par les plastifiants esters, les plastifiants phosphates et leurs mélanges.
- [0039] De manière particulièrement avantageuse, le plastifiant liquide polaire comprend, de préférence est constitué par, un plastifiant ester d'huile de tall, un plastifiant dialkylester de diacide aliphatique, un plastifiant liquide phosphate contenant de 3 à 24 atomes de carbone ou un de leurs mélanges.
- [0040] Le plastifiant ester d'huile de tall (aussi appelée « tallate »), est de préférence un composé de formule $\text{Ti}(\text{OR}^1)_3$ dans lequel R^1 est un alkyl linéaire ou branché et Ti représente l'huile de tall (ou tallate). De préférence, R^1 est un alkyl comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 12 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 10 atomes de carbone. De préférence encore, le radical R^1 est un alkyl ramifié, et de façon très préférentielle, R est un radical isooctyle.
- [0041] De façon très préférentielle, le plastifiant ester d'huile de tall est le composé isooctyle tallate, [Chem 1] ci-dessous.
- [0042] [Chem.1]

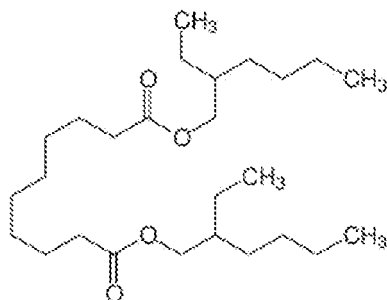


- [0043] L'isooctyle tallate, de numéro CAS 68333-78-8, présente une température de transition vitreuse de -110°C et il est par exemple commercialisé sous la dénomination « Plasthall 100 » par la société Hallstar.
- [0044] Bien entendu, le plastifiant ester d'huile de tall peut être un mélange de plusieurs plastifiants ester d'huile de tall.
- [0045] Le plastifiant dialkylester de diacide aliphatique peut être un composé de formule $\text{R}^2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}^2$ dans lequel R^2 est un alkyle linéaire ou branché et n représente un nombre entier de 4 à 20. De préférence, le radical R^2 est un alkyle comprenant de 4

à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 12 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 10 atomes de carbone. De préférence encore, le radical R^2 est un alkyle ramifié, et de façon très préférentielle, R^2 est un radical isooctyle. De préférence également pour les besoins de l'invention, n représente un entier de 4 à 12, et de préférence un entier de 6 à 10. De façon très préférée, n est égal à 8.

[0046] De façon très préférentielle, le plastifiant dialkylester de diacide aliphatique est le diisooctyle sébacate [Chem 2] ci-dessous.

[0047] [Chem.2]



[0048] Le diisooctyle sébacate, de numéro CAS 122-62-3, présente une température de transition vitreuse de -104°C et il est par exemple commercialisé sous la dénomination « Plasthall DOS » par la société Hallstar.

[0049] Bien entendu, le plastifiant dialkylester de diacide aliphatique peut être un mélange de plusieurs plastifiants dialkylester de diacide aliphatique.

[0050] Le plastifiant liquide phosphate contenant de 3 à 24 atomes de carbone peut être choisi dans le groupe constitué par le trioctyle phosphate (en particulier le tri-2-éthylhexyle phosphate), le tri-butoxyéthyle phosphate le tri-éthyl phosphate, le tri-méthyl phosphate et le tri-butyl phosphate et leurs mélanges. De préférence, le plastifiant liquide phosphate contenant de 3 à 24 atomes de carbone est le trioctyle phosphate.

[0051] Ces plastifiants liquides phosphate préférentiels sont bien connus et disponibles commercialement ; à titre d'exemple, on peut citer le trioctyle phosphate ($\text{C}_{24} \text{H}_{51} \text{O}_4 \text{P}$) commercialisé notamment sous la dénomination "Disflamoll TOF" par la société Lanxess, ou encore le Tris(2-éthylhexyl) phosphate, de numéro CAS 78-42-2, commercialisé sous la marque "Selectophore™" par Sigma Aldrich Chimie.

[0052] Bien entendu, le plastifiant liquide phosphate contenant de 3 à 24 atomes de carbone peut être un mélange de plusieurs plastifiants liquides phosphate contenant de 3 à 24 atomes de carbone.

[0053] En résumé, de manière particulièrement avantageuse, le plastifiant liquide polaire est ou comprend le composé isooctyl tallate, le diisooctyle sébacate, le trioctyle phosphate ou un de leur mélanges.

[0054] Le plastifiant liquide polaire peut également être ou comprendre un plastifiant

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. Avantageusement, l'acide gras du triester d'acide gras insaturé de glycérol comprend de 60% à 100% en poids, de préférence encore de 70% 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 C_{12} - C_{22} (c'est-à-dire comportant de 12 à 22 atomes de carbone).

- [0055] Par triester et acide gras, on entend également un mélange de triesters ou un mélange d'acides gras, respectivement. L'acide gras du triester d'acide gras insaturé de glycérol comprend de préférence plus de 60% en poids, plus préférentiellement plus de 70% en poids, d'un acide gras insaturé en C_{18} , c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et leurs mélanges. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle, l'acide gras utilisé comprend plus de 60% en poids, plus préférentiellement encore plus de 70% en poids d'acide oléique. De tels triesters à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.
- [0056] De manière particulièrement avantageuse, le triester d'acide gras insaturé de glycérol est du trioléate de glycérol.
- [0057] De préférence, le triester d'acide gras insaturé de glycérol est une huile végétale, de préférence une huile végétale choisie dans le groupe constitué par l'huile de tournesol, l'huile de colza et leurs mélanges.
- [0058] La Tg plastifiant liquide comprenant de 45% à 100% en poids de triester d'acide gras insaturé de glycérol utilisable dans le cadre de la présente invention est avantageusement comprise dans un domaine allant de -95° à moins de -80°C , de préférence de -94°C à -81°C .
- [0059] Quel que soit sa nature du plastifiant liquide polaire conforme à l'invention, son taux dans la composition peut être compris dans un domaine allant de 5 à 50 pce, de préférence de 6 à 40 pce, de préférence encore de 8 à 30 pce.
- [0060] Selon l'invention, la composition peut comprendre un plastifiant liquide autre que le plastifiant liquide polaire, mais cela n'est ni obligatoire ni préféré.
- [0061] Lorsque la composition comprend un autre plastifiant liquide, le taux total de plastifiant liquide est de préférence compris dans un domaine allant de 5 à 150 pce, de préférence de 10 à 100 pce.
- [0062] De préférence, la composition ne comprend pas de plastifiant liquide autre que le plastifiant liquide polaire ou en comprend moins de 20 pce, de préférence moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce. De préférence encore, la composition ne comprend pas de plastifiant liquide autre que le plastifiant liquide polaire.

- [0063] La composition selon l'invention peut comprendre une résine plastifiante hydrocarbonée dont la Tg est supérieure à 20°C, qui est par définition un solide à température et pression ambiante (20°C, 1 atm).
- [0064] Les résines plastifiantes hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes, par exemple l'oxygène, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont par nature au moins partiellement miscibles (*i.e.*, compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "Hydrocarbon Resins" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées.
- [0065] Le point de ramollissement des résines plastifiantes hydrocarbonées est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode "Ring and Ball"). La Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine plastifiante hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").
- [0066] Les résines plastifiantes hydrocarbonées peuvent être aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole).
- [0067] A titre de monomères aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'indène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le monomère vinylaromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le monomère vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

- [0068] De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₅, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₉, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et leurs mélanges, de préférence parmi les résines copolymère de terpène, copolymère de coupe C₅, copolymère de coupe C₉ et leurs mélanges.
- [0069] De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes :
- une Tg supérieure à 30°C ;
 - une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 300 et 2000 g/mol, plus préférentiellement entre 400 et 1500 g/mol ;
 - un indice de polydispersité (Ip) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).
- [0070] Plus préférentiellement, cette résine plastifiante hydrocarbonée présente l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus.
- [0071] Les résines plastifiantes hydrocarbonées préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple les résines poly-limonène commercialisées par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte L120" (Mn=625 g/mol ; Mw=1010 g/mol ; Ip=1,6 ; Tg=72°C), ou par la société ARIZONA sous la dénomination "Sylvagum TR7125C" (Mn=630 g/mol ; Mw=950 g/mol ; Ip=1,5 ; Tg=70°C) ; les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, notamment coupe C5/ styrène ou coupe C5/ coupe C9 commercialisées par Neville Chemical Company sous les dénominations "Super Nevtac 78", "Super Nevtac 85" ou "Super Nevtac 99", par Goodyear Chemicals sous dénomination "Wingtack Extra", par Kolon sous dénominations "Hikorez T1095" et "Hikorez T1100", ou par Exxon sous dénominations "Escorez 2101" et "Escorez 1273" ; et les résines de copolymère limonène/ styrène commercialisées par DRT sous dénomination "Dercolyte TS 105", ou par ARIZONA Chemical Company sous dénominations "ZT115LT" et "ZT5100".
- [0072] Lorsqu'elle est incluse dans la composition, le taux de résine plastifiante hydrocarbonée de Tg supérieure à 20°C est compris dans un domaine allant de 2 à 200 pce, de préférence de 5 à 70 pce, de préférence de 10 à 50 pce.

II-3 Charge renforçante

- [0073] La composition selon l'invention est à base d'au moins 30 pce de silice à titre de charge renforçante et d'au moins un agent de couplage de la silice à un élastomère diénique. 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.

[0074] La charge renforçante peut comprendre exclusivement de la silice, par exemple une silice ou un mélange de plusieurs silices et optionnellement 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 silice.

[0075] Le taux de charge renforçante, en particulier de silice, est ajusté par l'homme du métier en fonction de l'usage de la composition de caoutchouc. Avantageusement, le taux de charge renforçante (de silice et optionnellement de noir de carbone), dans la composition selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 35 à 200 pce, de préférence de 40 à 180 pce, de préférence de 50 à 160 pce.

[0076] En particulier, le taux de silice dans la composition selon l'invention est préférentiellement compris dans un domaine allant de 30 à 200 pce, de préférence de 40 à 180 pce, de préférence de 50 à 160 pce. Lorsque du noir de carbone est présent, son taux dans la composition selon l'invention est avantageusement inférieur ou égal à 20 pce, plus préférentiellement inférieur ou égal à 10 pce (par exemple le taux de noir de carbone peut être compris dans un domaine allant de 0,5 à 20 pce, notamment allant de 1 à 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante.

[0077] 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).

[0078] 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.

[0079] Pour coupler la silice à l'élastomère diénique, on utilise avantageusement 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. Ainsi, lorsque la charge renforçante comprend de la silice, la composition comprend en outre au moins un agent de couplage de la silice à un 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.

[0080] 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 ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes 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.

[0081] Lorsque de la silice est utilisée, la teneur en agent de couplage dans la composition de l'invention 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.

II-4 Système de réticulation

[0082] Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.

- [0083] De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent. En outre, on peut avantageusement utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, 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.
- [0084] 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.
- [0085] 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.

II-5 Additifs possibles

- [0086] 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, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, etc.

II-6 Préparation des compositions de caoutchouc

- [0088] 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.

[0089] 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.

[0090] 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 bande de roulement de pneumatique. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0091] 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.

[0092] 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.

II-7 Article en caoutchouc

[0093] La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc comprenant au moins une composition selon l'invention. De préférence, l'article de caoutchouc est choisi dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques ou non-pneumatiques.

[0094] Plus particulièrement, l'invention a également pour objet un bandage pneumatique ou non pneumatique pourvu d'une bande de roulement comprenant une composition selon l'invention. La composition selon l'invention peut constituer une partie ou la

totalité de la bande de roulement du bandage.

- [0095] Le bandage selon l'invention peut être destiné à équiper tout type de véhicules, en particulier des véhicules à moteur, sans limitation particulière.

III- EXEMPLES

III-1 Mesures et tests utilisés

- [0096] III-1.1 Détermination de la microstructure des élastomères :

- [0097] La microstructure des copolymères d'éthylène et de butadiène est déterminée par analyse RMN ^1H , suppléée 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. 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. 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. 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) : 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'accumulations 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. 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'accumulations 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.

[0098] III-1.2 Détermination de la macrostructure des polymères par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) :

[0099] 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 la polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) peuvent également être calculées.

[0100] 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 0.45µm avant injection.

[0101] 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 μ L. 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 ».

III-1.3 Détermination de la viscosité Mooney

- [0102] Pour les polymères et les compositions de caoutchouc, les viscosités Mooney ML(1+4) à 100°C sont mesurées en utilisant un consistomètre oscillant selon la norme ASTM D-1646 (1999). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e. avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100 °C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation est mesuré. La plasticité Mooney ML(1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 N.m).

III-1.4 Propriétés dynamiques

- [0103] Les propriétés dynamiques $\tan(\delta)_{\max}$ 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 facteur de perte $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C.
- [0104] On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C est représentative de l'hystérèse. Les résultats de performance $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique que la composition de l'exemple considéré est moins hystérétique à 23°C, traduisant une moindre résistance au roulement de la bande de roulement comportant une telle composition.
- [0105] Par ailleurs, la propriété d'intégrale de la valeur $\tan(\delta)$ observée de -30°C à 0°C (Int.

$\tan(\delta)$ [-30°C ; 0°C]) a également été mesurée sur une viscoanalyseur (Metravib VA4000) selon la norme ASTM D5992-96. On a enregistré la réponse d'un échantillon de composition réticulé (éprouvette cylindrique d'épaisseur 4 mm et de section 400 mm²), soumis à une simple contrainte de cisaillement sinusoïdale alternative, à une fréquence de 10 Hz, lors d'un balayage en température, sous une contrainte stationnaire de 0,7MPa.

- [0106] On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, l'intégrale de la valeur $\tan(\delta)$ observée de -30°C à 0°C est représentative de l'adhérence sur sol mouillé. Les résultats de performance Int. $\tan(\delta)$ [-30°C ; 0°C] sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique que la composition présente une meilleure adhérence sur sol mouillé.

III-2 Synthèse du copolymère E1

- [0107] Dans la synthèse de polymères, tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté 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.
- [0108] Le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène : élastomère E1 (conforme à l'invention) est synthétisé selon le mode opératoire décrit ci-après.
- [0109] Dans un réacteur contenant à 80°C du méthylcyclohexane, ainsi que de l'éthylène (Et) et du butadiène (Bd) dans les proportions indiquées dans le Tableau 1, on ajoute du butyloctylmagnésium (BOMAG) pour neutraliser les impuretés du réacteur, puis le système catalytique (voir Tableau 1). 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 butadiène (Bd) dans les proportions définies dans le Tableau 1. 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 1. Il est préparé selon une méthode de préparation conforme au paragraphe II.1 de la demande de brevet WO 2017/093654 A1.
- [0110] La microstructure du copolymère E1 et ses propriétés figurent dans les Tableaux 2 et 3. Pour la microstructure, la Tableau 2 indique les taux molaires des unités éthylène (Eth), des unités du 1,3-butadiène, des motifs 1,2-cyclohexanediyle (cycle).

[0111] [Tableaux1]

Synthèse	E1
Concentration métallocène (mmol/L)	0,07
Concentration agent alkylant (mmol/L)	0,36
Ratio molaire monomère préformation/ métal Nd	90
Composition de l'alimentation (%mol Et/Bd)	80/20

[0112] [Tableaux2]

Elastomère	E1
Ethylène (%mol)	77
Butadiène 1,3 (%mol)	15
1,2-cyclohexanediyle (%mol)	8

[0113] [Tableaux3]

Elastomère	E1
Tg (°C)	-40°C
Mn (g/mol)	128 888
Mooney (ML (1+4)) à 100°C	60

III-3 Préparation des compositions

[0114] 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 60 minutes.

III-4 Essais de compositions de caoutchouc

[0115] Les exemples présentés ci-dessous ont pour objet de comparer les performances de résistance au roulement et d'adhérence sur sol mouillé de quatre compositions conformes à la présente invention (C1 à C4) avec une composition témoin (T1). Le Tableau 4 présente les compositions testées (en pce), ainsi que les résultats obtenus.

[0116] La composition témoin T1 correspond à une composition de l'art antérieure. Les compositions C1 à C4 diffèrent de la composition témoin T1 uniquement par la nature du plastifiant liquide.

[0117] [Tableaux4]

<i>Compositions</i>	T1	C1	C2	C3	C4
Elastomère E1 (1)	100	100	100	100	100
Silice (2)	96	96	96	96	96
Agent de couplage (3)	8	8	8	8	8
Noir de carbone (4)	2	2	2	2	2
Résine plastifiante (5)	30	30	30	30	30
Plastifiant liquide 1 (6)	15	-	-	-	-
Plastifiant liquide 2 (7)	-	15	-	-	-
Plastifiant liquide 3 (8)	-	-	15	-	-
Plastifiant liquide 4 (9)	-	-	-	15	-
Plastifiant liquide 5 (10)	-	-	-	-	15
DPG (11)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Cire ozone (12)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
6PPD (13)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
TMQ (14)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Acide stéarique (15)	3	3	3	3	3
ZnO (16)	1	1	1	1	1
Accélérateur de vulcanisation (17)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Soufre	1	1	1	1	1
<i>Performances</i>					
Tan(δ)max à 23°C	100	116	130	141	133
Int. tan(δ) [-30°C ; 0°C]	100	127	164	168	146

- [0118] (1) Elastomère E1 préparé au point III-2 ci-dessus
 (2) Silice « Zeosil 1165MP » de la société Solvay
 (3) Silane liquide triethoxysilylpropyltetrasulfure (TESPT) « Si69 » de la société Evonik
 (4) Noir de carbone de grade N234 selon la norme ASTM D-1765
 (5) Résine « Escorez 5000 series » de la société Exxon Mobil (Tg = 52°C)
 (6) Huile MES/HPD « Catenex SNR » de la société Shell (Tg = -60°C)
 (7) Trioléate de glycérol (huile de tournesol à 85% en poids d'acide oléique)
 « Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance (Tg = -90°C)

- (8) Huile « Plasthall 100 » de la société Hallstar ($T_g = -110^{\circ}\text{C}$)
- (9) Huile « Plasthall DOS » de la société Hallstar ($T_g = -104^{\circ}\text{C}$)
- (10) Trioctyl phosphate (tri-2-ethylhexyl phosphate) « Disflamoll TOF » de la société Lanxess ($T_g = -110^{\circ}\text{C}$)
- (11) Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys
- (12) Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax
- (13) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys
- (14) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline « Pilnox TMQ » de la société Lanxess
- (15) Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (16) Oxyde de zinc de grade industriel de la société Umicore
- (17) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

[0119] Les résultats présentés dans le Tableau 4 ci-dessus montrent que la substitution d'une huile classique de l'art antérieure par un plastifiant polaire présentant une T_g inférieure à -80°C dans des compositions à base d'élastomère diénique fortement saturé, permet, de manière surprenante, d'améliorer à la fois deux performances antinomiques que sont la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé. Cet effet est encore plus marqué pour les plastifiants polaires présentant une T_g inférieure à -95°C .

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- une matrice élastomère comprenant au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95%, le copolymère ne contenant pas d'unité 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,
 - un plastifiant liquide polaire présentant une Tg inférieure à -80°C,
 - au moins 30 pce de silice,
 - au moins un agent de couplage de la silice à un élastomère diénique,
 - un système de réticulation.
- [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 d'éthylène et d'un 1,3-diène.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène est un copolymère statistique.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux du copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène est compris dans un domaine allant de 30 à 100 pce, de préférence de 50 à 100 pce.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le plastifiant liquide polaire présente une Tg comprise dans un domaine allant de -200°C à -95°C, de préférence de -140°C à -100°C.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le plastifiant liquide polaire est choisi dans le groupe constitué par les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et leurs mélanges, de

- préférence dans le groupe constitué par les plastifiants esters, les plastifiants phosphates et leurs mélanges.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le plastifiant liquide polaire comprend un plastifiant ester d'huile de tall, un plastifiant dialkylester de diacide aliphatique, un plastifiant liquide phosphate contenant de 3 à 24 atomes de carbone ou un de leurs mélanges.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le plastifiant liquide polaire comprend le composé isooctyl tallate, le diisooctyle sébacate, le trioctyle phosphate ou un de leur mélanges.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux du plastifiant liquide polaire est compris dans un domaine allant de 5 à 50 pce, de préférence de 8 à 30 pce.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend plus de 50% en masse, de préférence plus de 80% en masse de silice.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 30 à 200 pce, de préférence de 40 à 180 pce.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre de 2 à 200 pce, de préférence de 5 à 70 pce d'une résine plastifiante hydrocarbonée présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, la résine plastifiante hydrocarbonée étant de préférence choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₅, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C₉, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le système de réticulation est un système de vulcanisation à base de soufre moléculaire et/ou à base d'agent donneur de soufre.
- [Revendication 15] Article de caoutchouc comprenant une composition telle que définie à

l'une quelconque des revendications 1 à 14, ledit article étant de préférence un bandage pneumatique ou non pneumatique, ladite composition étant de préférence présente dans la bande de roulement dudit bandage pneumatique ou non 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**

FR 3 023 844 A1 (MICHELIN & CIE [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH])
22 janvier 2016 (2016-01-22)

FR 3 067 355 A1 (MICHELIN & CIE [FR])
14 décembre 2018 (2018-12-14)

FR 3 100 811 A1 (MICHELIN & CIE [FR])
19 mars 2021 (2021-03-19)

FR 3 104 597 A1 (MICHELIN & CIE [FR])
18 juin 2021 (2021-06-18)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT