

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 065 221

②1 N° d'enregistrement national : **17 53289**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 9/00 (2017.01), C 08 L 9/06, 45/00, C 08 K 3/36, 3/04, B 60 C 1/00, 11/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.04.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.10.18 Bulletin 18/42.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : DE GAUDEMARIS BENOIT et BELZ JUSTIN.

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

⑦4 Mandataire(s) : *MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.*

⑤4 **COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RESINE HYDROCARBONEE SPECIFIQUE.**

⑤7 L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- de 60 à 100 pce d'un ou plusieurs élastomères diéniques dits de très basse température de transition vitreuse (Tg) présentant une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -70°C, choisis parmi les homopolymères de butadiène, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids, et les mélanges de ces derniers,
- une charge renforçante,
- un système de réticulation
- de 50 à 150 pce d'au moins une résine hydrocarbonée majoritairement composée d'unités issues de monomères alpha-pinène, la résine présentant un taux de proton alpha-tique supérieur à 95%.

FR 3 065 221 - A1



5 [001] L'invention est relative aux compositions, notamment pour pneumatiques et plus particulièrement aux compositions comprenant une résine hydrocarbonée spécifique pour améliorer les propriétés des compositions en association avec les élastomères de très basse température de transition vitreuse (Tg).

[002] Il est connu du document WO 2016/109476 que des résines terpène-phénol peuvent présenter un intérêt pour les propriétés de freinage.

10 [003] Il est également connu dans l'état de l'art que les élastomères de basse Tg permettent une amélioration de la performance en abrasion (WO 2015/043902).

[004] A présent, les Demanderesses ont montré qu'une composition particulière comprenant une résine hydrocarbonée spécifique permet d'obtenir des compositions présentant une amélioration des performances d'adhérence sur sols sec et mouillé, et de résistance au roulement.

15 [005] L'invention concerne donc une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- 20 - de 60 à 100 pce d'un ou plusieurs élastomères diéniques dits de très basse température de transition vitreuse (Tg) présentant une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -70°C, choisis parmi les homopolymères de butadiène, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids, et les mélanges de ces derniers,
- une charge renforçante,
- un système de réticulation,
- 25 - de 50 à 150 pce d'au moins une résine hydrocarbonée majoritairement composée d'unités issues de monomères alpha-pinène, la résine présentant un taux de proton aliphatique supérieur à 95%.

30 [006] Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les pneumatiques destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule de tourisme, ou encore un véhicule dit « poids lourd » (c'est-à-dire métro, bus, véhicules hors-la-route, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques), ou encore des avions, des engins de génie civil, agricole, ou de manutention.

I- Constituants de la composition

[007] Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins : de 60 à 100 pce d'un ou plusieurs élastomères diéniques dits de très basse température de transition vitreuse (Tg) présentant une Tg comprise dans un domaine allant de - 110°C à -70°C, choisis parmi les homopolymères de butadiène, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids, et les mélanges de ces derniers, une charge renforçante, un système de réticulation et de 50 à 150 pce d'au moins une résine hydrocarbonée majoritairement composée d'unités issues de monomères alpha-pinène, la résine présentant un taux de proton aliphatique supérieur à 95%.

[008] 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 de base 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, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

[009] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse. 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).

[0010] Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un polymère majoritaire est le polymère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des polymères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul polymère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux polymères, le polymère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des

polymères. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

[0011] Lorsqu'on fait référence à une unité (ou monomère) « majoritaire » au sein d'un même composé (ou polymère), on entend au sens de la présente invention, que cette
5 unité (ou monomère) est majoritaire parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère), c'est-à-dire que c'est celle qui représente la plus grande fraction, en masse parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère). Ainsi, par exemple, une résine majoritairement composée d'unités issues de monomères terpènes et phénols est une résine dans laquelle les unités terpènes et
10 phénols ensemble représentent la plus grande quantité en masse, parmi toutes les unités composant ladite résine. Dit autrement, un monomère « majoritaire » ou un ensemble de monomères « majoritaires », est un monomère (ou un ensemble de monomères) qui représente la fraction massique la plus grande dans le polymère. Au contraire, un monomère « minoritaire » est un monomère qui ne représente pas la
15 fraction molaire la plus grande dans le polymère.

[0012] Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou bio-sourcés. 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 polymères, les plastifiants, les charges, etc.

20

I-1 Elastomère diénique

[0013] La composition selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

[0014] Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme
25 synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0015] Les élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories :
30 "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des

élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la

5 catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0016] Ces définitions étant données, et comme bien connu de l'homme de l'art, on entend plus particulièrement par élastomère diénique:

- 10 (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- 15 (c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- 20 (d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

[0017] Pour les besoins de l'invention, la composition comprend, à un taux compris dans un domaine allant de 60 à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques dits de très basse Tg, c'est à dire présentant une Tg comprise dans un domaine allant de -

25 110°C à -70°C, ces derniers étant choisis parmi les homopolymères de butadiène, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids, et les mélanges de ces derniers. Ainsi, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique peuvent contenir de 95 à moins de 100% en poids d'unités diéniques et de plus de 0 à 5% en poids

30 d'unités vinylaromatiques.

[0018] A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-

- 5 -

tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

5 **[0019]** Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution. Dans le cas d'un copolymère à base d'un diène et d'un vinyl aromatique, notamment contenant
10 statistiquement.

[0020] Ledit élastomère diénique de très basse Tg peut être couplé et/ou étoilé ou fonctionnalisé par un groupement introduit via un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation connu de l'homme de l'art. Ce groupement peut se situer en bout de chaîne élastomère principale linéaire. On dira alors que l'élastomère diénique est
15 fonctionnalisé en bout ou en extrémité de chaîne. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction d'un élastomère vivant sur un agent de fonctionnalisation, c'est à dire toute molécule au moins monofonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

20 **[0021]** Ce groupement peut se situer dans la chaîne élastomère principale linéaire. On dira alors que l'élastomère diénique est couplé ou encore fonctionnalisé en milieu de chaîne, par opposition à la position "en bout de chaîne" et bien que le groupement ne se situe pas précisément au milieu de la chaîne élastomère. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction de deux chaînes de l'élastomère vivant sur un agent de
25 couplage, c'est à dire toute molécule au moins difonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

[0022] Ce groupement peut être central auquel n chaînes élastomères ($n > 2$) sont liées formant une structure en étoile. On dira alors que l'élastomère diénique est étoilé. C'est
30 généralement un élastomère obtenu par réaction de n chaînes de l'élastomère vivant sur un agent d'étoilage, c'est à dire toute molécule multifonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

[0023] L'homme du métier comprendra qu'une réaction de fonctionnalisation avec un agent comprenant plus d'une fonction réactive vis-à-vis de l'élastomère vivant, résulte en un mélange d'espèces fonctionnalisées en bout de chaîne et en milieu de chaîne, constituant les chaînes linéaires de l'élastomère fonctionnalisé, ainsi que le cas
5 échéant d'espèces étoilées. Selon les conditions opératoires, principalement le rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation aux chaînes vivantes, certaines espèces sont majoritaires dans le mélange.

[0024] Préférentiellement pour les besoins de l'invention, ledit élastomère diénique de très basse Tg présente une Tg comprise dans un domaine allant de -100°C à -80°C,
10 de préférence de -95°C à -80°C.

[0025] De préférence également, ledit élastomère diénique de très basse Tg présente une viscosité Mooney comprise dans un domaine allant de 50 à 80. Dans la présente description, on entend par viscosité Mooney, la viscosité Mooney ML(1+4)100 °C d'un composé, notamment de l'élastomère diénique modifié de l'invention, mesurée selon la
15 norme ASTM D1646.

[0026] Selon un mode de réalisation préféré, ledit élastomère diénique de très basse Tg comprend un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique, de préférence le styrène, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids, de préférence de 1 à 4% en poids, ainsi qu'un taux d'unité vinylique par
20 rapport à la portion diénique allant de 8 à 15% en poids, de préférence allant de 10 à 15% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique.

[0027] De préférence, au moins 70 % en poids dudit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé, préférentiellement par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le
25 groupe alcoxysilane étant porteur ou non d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium. Préférentiellement, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne. La microstructure de ces élastomères peut être déterminée par la
30 présence ou non d'un agent polaire et les quantités d'agent polaire employées lors de l'étape de polymérisation anionique. Préférentiellement, lorsque l'élastomère diénique est à base d'un diène et de styrène, un agent polaire est utilisé lors de l'étape de polymérisation dans des quantités telles qu'il favorise la répartition statistique du

styrène le long des chaînes polymères tout en conservant le taux de liaisons -1,2 de préférence entre 8% et 15%, de préférence de 10 à 15%.

5 **[0028]** On entend par "groupe alcoxysilane interagissant de manière privilégiée avec la charge renforçante" ou "fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante", tout groupe alcoxysilane ou fonction autre, préférentiellement amine, capable de former, au sein d'une composition de caoutchouc renforcée au moyen d'une charge, une liaison physique ou chimique avec ladite charge. Cette interaction peut s'établir par exemple par le biais de liaisons covalentes, hydrogène, ioniques et/ou électrostatiques entre ladite fonction et des fonctions présentes sur des charges.

10 **[0029]** Le radical alcoxy du groupe alcoxysilane peut être de formule R'O-, où R' représente un groupe alkyle, substitué ou non substitué, en C1-C10, voire en C1-C8, de préférence un groupe alkyle en C1-C4, plus préférentiellement méthyle et éthyle.

15 **[0030]** A titre très préférentiel selon cette deuxième variante, l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine primaire, secondaire ou tertiaire. Cette variante de l'invention est particulièrement avantageuse du fait de l'amélioration des propriétés hystérétiques.

[0031] Dans la présente description, on entend par amine primaire ou secondaire une amine primaire ou secondaire protégée ou non par un groupement protecteur connu de l'homme du métier.

20 **[0032]** A titre de fonction amine secondaire ou tertiaire, on peut citer les amines substituées par des radicaux alkyle en C1-C10, de préférence alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les amines cycliques formant un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Par exemple, conviennent les groupements
25 méthylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-, dihexylamino-, hexaméthylèneamino-, de préférence les groupements diéthylamino- et diméthylamino-.

30 **[0033]** De préférence, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction amine tertiaire, de préférence diéthylamine ou diméthylamine.

[0034] Selon une variante de l'invention, la fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante est directement liée à l'atome de silicium lui-même directement lié à l'élastomère diénique.

[0035] Selon une autre variante de l'invention, la fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante et l'atome de silicium lié à l'élastomère diénique sont reliés entre eux par un groupement espaceur qui peut être un atome ou un groupe d'atomes. Le groupement espaceur peut être un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C1-C18, saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C6-C18 et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Le radical hydrocarboné peut éventuellement être substitué.

[0036] De préférence, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique comprend plus de 0 et jusqu'à 30% en poids (plus préférentiellement entre 0 et 20 %), par rapport au poids total de copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique, d'un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique étoilé.

[0037] De préférence, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est présent à un taux compris dans un domaine allant de 50 à 100 pce, de préférence de 75 à 100 pce, très préférentiellement de 90 à 100 pce.

[0038] Selon un mode de réalisation préférentiel, ledit élastomère diénique de très basse Tg comprend un homopolymère de butadiène, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, de préférence de 1 à 30 pce, très préférentiellement de 1 à 10 pce.

[0039] Selon un autre mode de réalisation préférentiel, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est présent à un taux de 100 pce.

[0040] De manière préférentielle, la composition selon l'invention comprend un taux total d'élastomères diéniques de très basse Tg de 75 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce et plus préférentiellement de 100 pce.

[0041] Lorsque la composition en comprend, les élastomères complémentaires des élastomères diéniques de très basse Tg peuvent être tous les élastomères connus de l'homme du métier.

I-2 Charge renforçante

[0042] La composition selon l'invention comprend une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple

une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, de l'alumine, ou encore un coupage de ces deux types de charge.

[0043] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs dits de grade pneumatique. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

[0044] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

[0045] La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[0046] La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

[0047] Ces compositions peuvent optionnellement également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols,

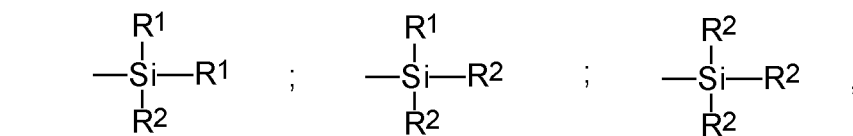
des acides gras, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

[0048] On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les
5 demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

[0049] Convienent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (III) suivante:

(III) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle:

- 10 - x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C1-C18 ou des groupements arylène en C6-C12, plus particulièrement des alkylènes en C1-C10, notamment en C1-C4, en particulier le propylène) ;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- 20 - les radicaux R1, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C1-C18, cycloalkyle en C5-C18 ou aryle en C6-C18 (de préférence des groupes alkyle en C1-C6, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C1-C4, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- 25 - les radicaux R2, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C1-C18 ou cycloalkoxy en C5-C18 (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C1-C8 et cycloalkoxy en C5-C8, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C1-C4, en particulier méthoxy et éthoxy).

[0050] Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (III) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi

avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alcoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

[0051] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C1-C4)-alkyl(C1-C4)silyl-alkyl(C1-C4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples
5
10
préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C1-C4)-dialkyl(C1-C4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

[0052] A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera
15
également les POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R_2 = OH$ dans la formule III ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de
20
brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

[0053] Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 1 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 14 pce.

[0054] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice
25
décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

[0055] L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent,
30
que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

[0056] Pour les besoins de l'invention, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est de 5 à 200 pce, plus

préférentiellement de 40 à 160 pce. En dessous de 5 pce de charge, la composition pourrait ne pas être suffisamment renforcée tandis qu'au-dessus de 200 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance au roulement.

5 **[0057]** De préférence, on utilise la silice comme charge majoritaire, de préférence, à un taux allant de 40 à 150 pce, plus préférentiellement de 90 à 150 pce ; et optionnellement du noir de carbone. Le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de manière minoritaire, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce, plus préférentiellement de 0,5 à 10 pce, notamment de 1 à 5 pce.

10 I-3 Système de réticulation

[0058] Dans la composition de l'invention, on peut utiliser tout type de système de réticulation connu de l'homme du métier pour les compositions de caoutchouc.

15 **[0059]** De préférence, le système de réticulation est un système de vulcanisation, c'est-à-dire à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base peuvent venir s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier
20 diphénylguanidine).

[0060] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce, en particulier entre 0,5 et 3 pce.

25 **[0061]** Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les guanidines ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier 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 type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces
30 accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé

"TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylidithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

5 I-4 Résine hydrocarbonée spécifique

[0062] La composition selon l'invention comporte une résine hydrocarbonée spécifique.

[0063] Cette résine hydrocarbonée est majoritairement composée d'unités issues de monomères alpha-pinène, et présente un taux de proton aliphatique supérieur à 95%.

10 **[0064]** De préférence, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un taux de proton aliphatique compris dans un domaine allant de 96 à 100%.

[0065] Selon un mode de réalisation préférentiel, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un taux de proton aromatique inférieur à 5% de préférence inférieur à 3%. De préférence, la résine présente un taux de proton aromatique inférieur à 1% et plus préférentiellement, la résine ne comprend pas de proton aromatique.

15 **[0066]** De préférence également, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un taux de proton éthylénique inférieur à 5%, de préférence inférieur ou égal à 3%.

20 **[0067]** Préférentiellement, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente une température de transition vitreuse T_g supérieure à 50°C de préférence supérieure à 70°C. Plus préférentiellement, la résine présente une température de transition vitreuse T_g comprise dans un domaine allant de 75°C à 95°C, de préférence de 80°C à 90°C.

25 **[0068]** De manière préférentielle, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente une M_n supérieure à 400 g/mol, de préférence supérieure à 500 g/mol. Plus préférentiellement, la résine présente une M_n comprise dans un domaine allant de 500 à 1000 g/mol, de préférence de 500 à 800 g/mol.

30 **[0069]** Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la résine présente une M_n et une T_g telles que le rapport de la valeur de M_n sur la valeur de T_g soit inférieur ou égal à 9, de préférence inférieur ou égal à 8.

[0070] De préférence, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un indice de polymolécularité (I_p) inférieur à 1,5 ; de préférence inférieur à 1,4.

5 **[0071]** Dans le commerce, il existe de nombreuses résines hydrocarbonées disponibles. Ces résines peuvent présenter des caractéristiques, notamment de composition chimique, de M_n , de taux de proton aromatique, éthylénique ou encore d' I_p qui diffèrent selon les fournisseurs.

10 **[0072]** La macrostructure (M_w , M_n , I_p et M_z) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sur la base des normes ISO 16014 (*Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size exclusion chromatography*), ASTM D5296 (*Molecular Weight Averages and molecular weight distribution of polystyrene by High performance size exclusion chromatography*), et DIN 55672 (chromatographie d'exclusion stérique).

15 **[0073]** Pour ces mesures, l'échantillon de résine est solubilisé dans du tétrahydrofurane non antioxydé jusqu'à une concentration de 1,5 g/l. La solution est filtrée avec un filtre téflon de porosité de 0,45 μm , en utilisant par exemple une seringue à usage unique montée d'un filtre. Un volume de 100 μl est injecté à travers un jeu de colonnes de chromatographie d'exclusion stérique. La phase mobile est éluée avec un débit de 1 ml/min. Les colonnes sont thermostatées dans un four à
20 35°C. La détection est assurée par un réfractomètre thermostaté à 35°C. La phase stationnaire des colonnes est à base d'un gel de polystyrène divinylbenzène à porosité maîtrisée. Les chaînes polymères sont séparées selon la taille qu'elles occupent quand elles sont solubilisées dans le solvant: plus elles occupent un volume important, moins les pores des colonnes leur sont accessibles et plus leur temps d'élution est faible.

25 **[0074]** Une courbe d'étalonnage de Moore reliant le logarithme de la masse molaire ($\log M$) au temps d'élution (t_e) est préalablement réalisée avec des étalons polystyrène, et modélisée par un polynôme d'ordre 3 : $\text{Log (masse molaire de polystyrène)} = a + b t_e + c t_e^2 + d t_e^3$.

30 **[0075]** Pour la courbe d'étalonnage on utilise des étalons de polystyrène à distributions moléculaires étroites (indice de polymolécularité, I_p , inférieur ou égal à 1,1). Le domaine de masses molaires de ces étalons s'étend de 160 à environ 70 000 g/mol. Ces étalons peuvent être rassemblés par « familles » de 4 ou 5 étalons ayant un incrément d'environ 0,55 en log de M entre chaque.

[0076] On peut utiliser des kits étalons certifiés (ISO 13885 et DIN 55672) comme par exemple les kits de vials de la société PSS (polymer standard service, référence PSS-pskitr11-3), ainsi qu'un PS étalon supplémentaire de $M_p = 162$ g/mol (Interchim, référence 178952). Ces kits se présentent sous la forme de 3 vials contenant chacun

5 une famille de polystyrène étalons dans des quantités adaptées :

- Vial noir : $M_p = 1\ 220, 4\ 850, 15\ 500$ et $67\ 500$ g/mol.
- Vial bleu : $M_p = 376, 3\ 470, 10\ 400, 46\ 000$ g/mol.
- Vial jaune : $M_p = 266, 1\ 920, 7\ 200, 28\ 000$ g/mol.
- PS162 : $M_p = 162$ g/mol

10 **[0077]** Les masses molaires moyennes en nombre (M_n), en masse (M_w), la M_z , et la polydispersité de la résine analysée sont calculées à partir de cette courbe d'étalonnage. C'est pourquoi, on parle de masses molaires relatives à un étalonnage polystyrène.

[0078] Pour le calcul des masses moyennes et de l' l_p , on définit sur le

15 chromatogramme correspondant à l'injection de l'échantillon les bornes d'intégration de l'élution du produit. On « découpe » le signal réfractométrique défini entre les 2 bornes d'intégration toutes les secondes. On relève pour chacune des "découps élémentaires", le temps d'élution t_i et l'aire du signal du détecteur A_i .

[0079] On rappelle ici que : $l_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en

20 poids, et M_n masse moléculaire en nombre. On rappelle également que les masses M_w , M_n et M_z sont des masses moyennes calculées d'après les formules ci-dessous :

$$M_z = \frac{\sum A_i * M_i^2}{\sum A_i * M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum A_i t_i}{\sum \frac{A_i}{M_i}}$$

$$M_w = \frac{\sum A_i * M_i}{\sum A_i}$$

dans lesquelles A_i est l'amplitude du signal du détecteur réfractométrique

25 correspondant à la masse M_i et au temps d'élution t_i .

[0080] Le matériel utilisé pour la mesure de SEC est une chaîne de chromatographie en phase liquide par exemple la chaîne Alliance 2690 de WATERS comprenant une pompe, un dégazeur et un injecteur ; un réfractomètre différentiel (par exemple le réfractomètre 2410 de WATERS), un logiciel d'acquisition et de traitement des données, par exemple le logiciel EMPOWER de WATERS, un four à colonnes, par exemple le WATERS « columns Heater Module » et 4 colonnes montées en série dans l'ordre suivant :

<i>Numéro</i>	<i>Marque</i>	<i>Domaine de masses molaires (g/mol)</i>	<i>Longueur (mm)</i>	<i>Diamètre interne (mm)</i>	<i>Taille des particules (μm)</i>	<i>Désignation commerciale</i>	<i>Références (à titre indicatif)</i>
Colonnes 1 et 2	Polymer Laboratories	200 - 400000	300	7,5	5	MIXED-D	PL1110-6504
Colonnes 3 et 4	Polymer Laboratories	200 - 30000	300	7,5	3	MIXED-E	PL1110-6300

10 **[0081]** Le taux de proton aromatique (%HA) et le taux de proton éthylénique (%HE) sont mesurés par RMN 1H. Cette détermination est réalisée par rapport à l'ensemble des signaux détectés. Ainsi, les résultats obtenus sont exprimés en % d'aire de pic.

[0082] Les échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) à raison d'environ 10mg de résine dans environ 1mL de solvant. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz Bruker équipé d'une sonde "large bande" BBO z-grad 5 mm Bruker. L'expérience RMN 1H utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 accumulations sont réalisées à température ambiante. Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du chloroforme deutéré ; δ ppm 1H à 7,20 ppm. Les signaux RMN 1H des protons aromatiques sont situés entre 8,5ppm et 6,2ppm. Les protons éthyléniques quant à eux engendrent des signaux entre 6,2ppm et 4,5ppm. Enfin, les signaux correspondant aux protons aliphatiques sont situés entre 4,5ppm et 0ppm. Les aires de chaque catégorie de protons sont rapportées à la somme de ces aires pour ainsi donner une répartition en % d'aire de chaque catégorie de protons.

25 **[0083]** Les résines ci-dessous, disponibles dans le commerce, ont été analysées avec les méthodes décrites ci-dessus pour déterminer leurs caractéristiques, le tableau 1 récapitule les résultats obtenus.

Tableau 1

Résine	Fournisseur	Nom Commercial	Tg (°C)	Monomères	Taux H arom. (%)	Taux H éthyl. (%)	Taux H aliph. (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip
Résine 1	Pinova	"Piccolyte A125"	84	Alphapinène	0	3	97	515	699	1.36
Résine 2	Pinova	"R2495"	93	Alphapinène	1	3	96	869	1150	1.32
Résine 3	Exxon	"Escorez 5600"	51	C9-DCPD hydrogéné	11	0	89	481	783	1.63
Résine 4	Arizona	"Sylvatraxx 4401"	30 à 40	styrène et alphaméthylstyrène	environ 50	0	environ 50	environ 650	environ 1000	1.5
Résine 5	DRT	« Dercolyte L120 »	74	Limonène	1	2	98	670	1130	1,7

[0084] Le tableau 1, par l'analyse des résines du commerce, montre que seules les résines 1 et 2 satisfont aux critères de la résine utile aux besoins de l'invention.

- 5 **[0085]** La résine utile aux besoins de l'invention, majoritairement composée d'unités issues de monomères alpha-pinène, peut comprendre, en plus de ces unités, et à titre minoritaire, des unités aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques, autres que alpha-pinène. A titre préférentiel, la résine selon l'invention est composée d'unités
- 10 issues de monomères alpha-pinène pour plus de 90% en masse.

[0086] A titre de monomères aliphatiques complémentaires, conviennent par exemple les monomères terpéniques autres de l'alpha-pinène, tels que le bêta-pinène, les carènes, de limonène ou le dipentène.

- 15 **[0087]** A titre de monomères aromatiques complémentaires, conviennent par exemple les phénols, le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, l'indène, 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 de l'alphaméthylstyrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou
- 20 plus généralement d'une coupe C8 à C10).

[0088] Le taux de résine dans la composition selon l'invention est compris dans un domaine allant de 50 pce à 150 pce, préférentiellement de 55 à 120 pce, plus préférentiellement de 60 à 115 pce, encore plus préférentiellement de 60 à 110 pce, mieux de 65 à 110 pce. En effet, en dessous de 50 pce de la résine utile aux besoins

de l'invention, l'effet de la résine ne serait pas suffisant et la composition pourrait présenter des problèmes d'adhérence, tandis qu'au-dessus de 150 pce la composition pourrait présenter une difficulté de fabrication pour incorporer facilement toute la résine dans la composition.

5

I-5 Autres additifs possibles

[0089] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées notamment à la fabrication de bandes
10 de roulement, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants autres que ceux précédemment décrits, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

[0090] La composition selon l'invention peut également comporter un système
15 plastifiant. Ce système plastifiant peut être composé d'une résine hydrocarbonée de Tg supérieure à 20°C, en plus de la résine hydrocarbonée spécifique décrite précédemment, et/ou une huile plastifiante.

[0091] Bien entendu, les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées
20 seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

[0092] Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc
précédemment décrites tant à l'état dit "cru" ou non réticulé (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

25

I-6 Pneumatiques comprenant la composition de l'invention

[0093] L'invention concerne également un pneumatique comprenant une composition
selon l'invention telle que décrite ci-dessus, avec les mêmes préférences que celles
détaillées pour la composition. De préférence, le pneumatique comprend une telle
30 composition selon l'invention dans tout ou partie de sa bande de roulement.

II- Préparation des compositions de caoutchouc

[0094] Les compositions sont 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 thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation; 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.

[0095] La première phase (non-productive) est conduite préférentiellement en plusieurs étapes thermomécaniques. Au cours d'une première étape on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, les élastomères, les charges renforçantes, la résine hydrocarbonée (et éventuellement les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients à l'exception du système de réticulation), à une température comprise entre 20°C et 100°C et, de préférence, entre 25°C et 100°C. Après quelques minutes, préférentiellement de 0,5 à 2 min et une montée de la température à 90°C à 100°C, les autres ingrédients (c'est-à-dire, ceux qui restent si tous n'ont pas été mis au départ) sont ajoutés en une fois ou par parties, à l'exception du système de réticulation durant un mélangeage allant de 20 secondes à quelques minutes. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes à une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 170°C.

[0096] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de réticulation à basse température (typiquement inférieure à 100°C), généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

[0097] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis pour pneumatiques. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues

de l'homme du métier, avec l'avantage de l'invention, à savoir un bon collant des couches les unes sur les autres avant cuisson du pneumatique.

[0098] La réticulation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, sous pression, pendant un temps
5 suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de réticulation adopté, de la cinétique de réticulation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique.

[0099] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

10 III- Exemples de réalisation de l'invention

III-1 Préparation des exemples

[00100] Dans les exemples qui suivent les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit précédemment.

15 III-2 Caractérisation des exemples

[00101] Dans les exemples, les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et/ou après cuisson comme indiqué ci-après.

Propriétés dynamiques (après cuisson)

[00102] Les propriétés dynamiques G^* et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un
20 viscoanalyseur (Metravib V A4000), 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 10 mm de diamètre), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à une fréquence de 10 Hz. On effectue un balayage en température de -80°C à +100°C avec une rampe de +1.5°C/min, sous une contrainte
25 maximale de 0,7 MPa. La valeur de la tangente de l'angle de perte (Tan delta) est ensuite relevée à 0°C, 60°C et 100°C.

[00103] Pour la valeur de $\tan(\delta)$ à 0°C, plus la valeur est élevée, plus la composition permettra une bonne adhérence sur sol humide. Les résultats sont exprimés en performance base 100, c'est-à-dire qu'on affecte arbitrairement la valeur
30 100 au meilleur témoin, pour calculer et comparer ensuite le $\tan(\delta)$ à 0°C des différentes solutions testées. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération :
(valeur de $\tan(\delta)$ à 0°C de l'échantillon / valeur de $\tan(\delta)$ à 0°C du témoin) * 100. De

cette façon, une valeur plus basse représente une diminution de la performance en adhérence (c'est-à-dire une valeur de $\tan(\delta)$ à 0°C plus faible) tandis qu'une valeur plus élevée représente une meilleure performance en adhérence (c'est-à-dire une valeur de $\tan(\delta)$ à 0°C plus élevée).

- 5 **[00104]** Pour la valeur de $\tan(\delta)$ à 60°C, plus la valeur est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement faible. Les résultats sont exprimés en performance base 100, c'est-à-dire qu'on affecte arbitrairement la valeur 100 au meilleur témoin, pour comparer ensuite le $\tan(\delta)$ à 60°C (c'est-à-dire l'hystérèse – et donc la résistance au roulement) des différentes solutions
- 10 testées. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de $\tan(\delta)$ à 60°C du témoin / valeur de $\tan(\delta)$ à 60°C de l'échantillon) * 100. De cette façon, une valeur plus basse représente une diminution de la performance en hystérèse (c'est-à-dire une augmentation de l'hystérèse) tandis qu'une valeur plus élevée représente une meilleure performance en hystérèse (c'est-à-dire une hystérèse plus faible).
- 15 **[00105]** Pour la valeur de $\tan(\delta)$ 100°C, plus la valeur est élevée, plus la composition permettra une bonne adhérence sur sol sec. Les résultats sont exprimés en performance base 100, c'est-à-dire qu'on affecte arbitrairement la valeur 100 au meilleur témoin, pour calculer et comparer ensuite le $\tan(\delta)$ à 100°C des différentes solutions testées. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de
- 20 $\tan(\delta)$ à 100°C de l'échantillon / valeur de $\tan(\delta)$ à 100°C du témoin) * 100. De cette façon, une valeur plus basse représente une diminution de la performance en adhérence (c'est-à-dire une valeur de $\tan(\delta)$ à 100°C plus faible) tandis qu'une valeur plus élevée représente une meilleure performance en adhérence (c'est-à-dire une valeur de $\tan(\delta)$ à 100°C plus élevée).

25

III-3 Exemples

- [00106]** Les compositions sont fabriquées avec une introduction de l'ensemble des constituants sur un mélangeur interne, à l'exception du système de vulcanisation. Les agents de vulcanisation (soufre et accélérateur) sont introduits sur un mélangeur
- 30 externe à basse température (les cylindres constitutifs du mélangeur étant à environ 30°C).

SBR A- Préparation d'un SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en milieu de chaîne de Tg
-88°C

[00107] Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofuryle éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 4,013 kg.h⁻¹, débit massique styrène = 0,122 kg.h⁻¹, concentration massique en monomère = 9,75 wt.%, 15 ppm tétrahydrofuryle éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents à l'entrée du premier réacteur ; 850 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

[00108] Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 35 min. La température est maintenue à 95 °C. A la sortie du réacteur de polymérisation, un prélèvement de solution de polymère est effectué. Le polymère ainsi obtenu est soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Le polymère traité est ensuite séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C. La viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 1,98 dL.g⁻¹. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 90 000 g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90. En sortie du réacteur de polymérisation, 440 µmol pour 100 g de monomère de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (Agent de couplage et d'étoilage AdC) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (AdC/Li = 0,52).

[00109] Le polymère ainsi obtenu est soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Le polymère ainsi traité est ensuite séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C.

[00110] La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,52 dL.g⁻¹. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,27. La viscosité Mooney de ce polymère A est de 70. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 168 600

- 23 -

g.mol⁻¹ et l'indice de polymolécularité, I_p , est de 1,68. La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 12,7 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 2,1 %. La température de transition vitreuse de ce polymère est de - 88 °C. Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 0,52. La répartition des espèces après fonctionnalisation est donnée avec la méthode de modélisation décrite ci-dessus : 86% de chaînes fonctionnelles dont 77% sont fonctionnelles en milieu de chaîne et 14% de chaînes non fonctionnelles étoilées.

Compositions

- 10 **[00111]** Les exemples présentés dans le tableau 2 ont pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie de compositions conformes à l'invention (C1 à C5) aux propriétés de compositions témoins (T1 à T5). Les propriétés mesurées avant et après cuisson sont présentées au tableau 3.

Tableau 2

Composition	C1	C2	C3	C4	C5	T1	T2	T3	T4	T5
Elastomère 1 (1)	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Elastomère 2 (2)	0	100	0	0	100	100	100	0	0	100
Elastomère 3 (3)	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
Elastomère 4 (4)	0	0	0	100	0	0	0	0	50	0
Elastomère 5 (5)	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
Elastomère 6 (6)	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
Noir de carbone (7)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Silice (8)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
Agent de couplage (9)	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Résine 1 (10)	88	88	88	88	0	0	0	88	88	0
Résine 2 (10)	0	0	0	0	88	0	0	0	0	0
Résine 3 (10)	0	0	0	0	0	88	0	0	0	0
Résine 4 (10)	0	0	0	0	0	0	88	0	0	0
Résine 5 (10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	88
Antioxydant (11)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Acide stéarique (12)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DPG (13)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO (14)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Accélérateur (15)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Soufre	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

15

(1) Elastomère 1 : BR polybutadiène « PBT030 » commercialisé par la société Zeon avec 8% de motif 1,2 de la partie butadiénique ($T_g = -94^\circ\text{C}$)

- 24 -

- (2) Elastomère 2 : SBR A tel que préparé ci-dessus, avec 2,1% de motif styrène et 12,7% de motif 1,2 de la partie butadiénique ($T_g = -88^\circ\text{C}$)
- (3) Elastomère 3 : BR « N103 » commercialisé par la société Asahi avec 13% de motif 1,2 de la partie butadiénique ($T_g = -92^\circ\text{C}$)
- 5 (4) Elastomère 4 : BR : polybutadiène avec 0,5% de motif 1-2 ; 1,2% de motif trans 1-4 ; 98,3% de motif cis 1-4 ($T_g = -108^\circ\text{C}$),
- (5) Elastomère 5 : SBR avec 16 % de motif styrène et 24 % de motif 1,2 de la partie butadiénique ($T_g = -65^\circ\text{C}$)
- (6) Elastomère 6 : NR, caoutchouc naturel issu de TSR20, plastifié, de Mooney ML1+4
10 = 64
- (7) Noir de carbone Grade ASTM N234
- (8) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Solvay type « HDS »
- (9) Agent de couplage : « Si69 » de la société Evonik - Degussa
- (10) Résines 1 à 5 : cf Tableau 1 ci-dessus
- 15 (11) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD) de la société Flexsys
- (12) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (13) Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys
- (14) Oxyde de zinc de grade industriel – société Umicore
- 20 (15) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

Tableau 3

Composition	C1	C2	C3	C4	C5	T1	T2	T3	T4	T5
Performance tan delta 0°C (base 100)	100	107	105	91	106	81	81	75	87	95
Performance tan delta 60°C (base 100)	100	105	105	83	102	133	100	93	83	109
Performance tan delta 100°C (base 100)	100	100	93	127	95	69	71	85	125	81
Moyenne des performances	100	104	101	100	101	95	84	84	98	95

25 **[00112]** Par rapport aux compositions témoins, on note que les compositions C1 à C5, conformes à l'invention permettent un compromis amélioré des performances de d'adhérence sur sols sec et mouillé, et de résistance au roulement, comme indiqué par la moyenne des performances au tableau 3.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- 5 - de 60 à 100 pce d'un ou plusieurs élastomères diéniques dits de très basse température de transition vitreuse (Tg) présentant une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -70°C, choisis parmi les homopolymères de butadiène, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids, et les mélanges de ces derniers,
 - 10 - une charge renforçante,
 - un système de réticulation
 - de 50 à 150 pce d'au moins une résine hydrocarbonée majoritairement composée d'unités issues de monomères alpha-pinène, la résine présentant un taux de proton aliphatique supérieur à 95%.
- 15
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit élastomère diénique de très basse Tg est présent à un taux total de 75 à 100 pce, de préférence de 100 pce.
- 20
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit élastomère diénique de très basse Tg présente une Tg comprise dans un domaine allant de -100°C à -80°C, de préférence de -95°C à -80°C.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
- 25 laquelle ledit élastomère diénique de très basse Tg présente une viscosité Mooney comprise dans un domaine allant de 50 à 80.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ledit élastomère diénique de très basse Tg comprend un copolymère de
- 30 butadiène et de monomère vinylaromatique, de préférence le styrène, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids, de préférence de 1 à 4% en poids, ainsi qu'un taux d'unité vinylique par rapport à la portion diénique allant de 8 à 15% en poids, de préférence allant de 10 à 15% en poids, par rapport au poids total de l'élastomère diénique.
- 35
6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle au moins 70 % en poids dudit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le
5 groupe alcoxysilane étant porteur ou non d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 dans laquelle
10 ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 dans laquelle
15 ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique comprend plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au poids total de copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique, d'un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique étoilé.
10. Composition selon la revendication 9 dans laquelle ledit copolymère de
20 butadiène et de monomère vinylaromatique comprend entre 0 et 20 % en poids d'un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique étoilé.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
25 laquelle ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est présent à un taux compris dans un domaine allant de 50 à 100 pce, de préférence de 75 à 100 pce.
12. Composition selon la revendication 11 dans laquelle ledit copolymère de
30 butadiène et de monomère vinylaromatique est présent à un taux compris dans un domaine allant de 90 à 100 pce, de préférence de 100 pce.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
35 laquelle ledit élastomère diénique de très basse Tg comprend un homopolymère de butadiène.
14. Composition selon la revendication 13 dans laquelle ledit homopolymère de
butadiène est présent à un taux compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, de préférence de 1 à 30 pce.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de ladite résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 55 à 120 pce, de préférence de 60 à 115 pce.
- 5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine présente un taux de proton aliphatique compris dans un domaine allant de 96 à 100%.
- 10 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique inférieur à 5% de préférence inférieur à 3%.
- 15 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique inférieur à 1%.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine ne comprend pas de motif aromatique.
- 20 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine présente un taux de proton éthylénique inférieur à 5%, de préférence inférieur ou égal à 3%.
- 25 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une température de transition vitreuse T_g supérieure à 50°C de préférence supérieure à 70°C.
- 30 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une température de transition vitreuse T_g comprise dans un domaine allant de 75°C à 95°C, de préférence de 80°C à 90°C.
- 35 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une M_n supérieure à 400 g/mol, de préférence supérieure à 500 g/mol.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une M_n comprise dans un domaine allant de 500 à 1000 g/mol, de préférence de 500 à 800 g/mol.

- 5 **25.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une Mn et une Tg telles que le rapport de la valeur de Mn sur la valeur de Tg soit inférieur ou égal à 9, de préférence inférieur ou égal à 8.
- 10 **26.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 1,5 ; de préférence inférieur à 1,4.
- 15 **27.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée est composée d'unités issues de monomères alpha-pinène pour plus de 90% en masse.
- 20 **28.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par les silices, les noirs de carbone et les mélanges de ces derniers.
- 25 **29.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 200 pce, de préférence de 40 à 160 pce.
- 30 **30.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante majoritaire est de la silice, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 40 à 150 pce.
- 35 **31.** Composition selon la revendication 30 comprenant en outre, à titre minoritaire du noir de carbone, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce.
- 32.** Pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31.
- 33.** Pneumatique selon la revendication précédente comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31 dans tout ou partie de sa bande de roulement.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 839378
FR 1753289

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 880 893 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 21 juillet 2006 (2006-07-21) * exemples C1-C3; tableau 1 * * page 1 - page 2 * * page 6 * -----	1-33	C08L9/00 C08L9/06 C08L45/00 C08K3/36 C08K3/04 B60C1/00 B60C11/00
A	US 2005/209413 A1 (LABAUZE GERARD [FR] ET AL) 22 septembre 2005 (2005-09-22) * alinéa [0011] * * exemple I1; tableau 1 * * alinéa [0026] * -----	1-33	
A	WO 2011/078859 A1 (MICHELIN RECH TECH [CH]; MICHELIN SOC TECH [FR]; YANG XIAOFENG SHAW [U]) 30 juin 2011 (2011-06-30) * exemple F2; tableau 1 * -----	1-33	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B60C C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 novembre 2017		Laïb, Samia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1753289 FA 839378**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-11-2017**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2880893	A1	21-07-2006	BR PI0606610 A2	09-03-2010
			CN 101107307 A	16-01-2008
			EP 1841820 A1	10-10-2007
			FR 2880893 A1	21-07-2006
			JP 5101299 B2	19-12-2012
			JP 2008527157 A	24-07-2008
			KR 20070100369 A	10-10-2007
			US 2008121324 A1	29-05-2008
			WO 2006077059 A1	27-07-2006

US 2005209413	A1	22-09-2005	AUCUN	

WO 2011078859	A1	30-06-2011	BR 112012015414 A2	15-03-2016
			CN 102666136 A	12-09-2012
			EP 2516179 A1	31-10-2012
			JP 5647694 B2	07-01-2015
			JP 2013515817 A	09-05-2013
			US 2012252929 A1	04-10-2012
WO 2011078859 A1	30-06-2011			
