

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 143 613

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

21 N° d'enregistrement national :

22 13473

51 Int Cl⁸ : C 08 L 23/08 (2023.01), C 08 L 47/00, 15/00, C 08 C 19/25, C 08 K 3/36, 3/04, 3/06, 5/47, B 60 C 1/00, 11/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 15.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : FERRAND Thomas, ROUDAUT Fabien et PIBRE Guillaume.

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

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

54 Composition de caoutchouc comprenant un élastomère diénique fortement saturé.

57 La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé, une charge renforçante, un système de vulcanisation et un polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, présentant une masse molaire moyenne en nombre (Mn) supérieure ou égale à 1 000 g/mol.

L'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène dans lequel les unités éthylène représentent au moins 50% en mole des unités monomères du copolymère.

FR 3 143 613 - A1



Description

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

Domaine technique

[0001] Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc à base d'élastomère diénique fortement saturé destinées à être utilisées dans un pneumatique, notamment dans sa bande de roulement.

Technique antérieure

[0002] L'utilisation d'élastomère diénique fortement saturé est connue dans la confection des pneumatiques. Par exemple, la Demanderesse a décrit des copolymères d'éthylène et de 1,3-butadiène et leur application dans une bande de roulement d'un pneu dans le document WO2014114607A1. Ce document indique que l'utilisation de ces copolymères en bande de roulement a pour effet de conférer de bonnes propriétés de résistance à l'usure et de résistance au roulement au pneumatique.

[0003] Les manufacturiers de pneumatiques cherchent toujours des solutions pour améliorer les performances des pneus. Cette recherche passe par l'amélioration continue des propriétés des compositions de caoutchouc qui entrent dans la confection des pneus. Les compositions qui constituent le pneu répondent généralement à des compromis entre propriétés de performances qui sont difficiles à concilier simultanément (à savoir, la rigidité, qui doit être élevée, et la résistance au roulement, qui doit être faible afin de réduire au minimum la consommation de carburant). Aussi, est-il un objectif permanent pour les fabricants de pneus de trouver des formules qui permettent d'améliorer l'équilibre entre toutes ces propriétés de performances.

[0004] Dans le domaine discuté plus haut des pneus comprenant un élastomère diénique fortement saturé en bande de roulement, il existe un besoin, notamment dans certaines conditions de transport de charges lourdes, de disposer de compositions de caoutchouc qui confèrent au pneu une rigidité accrue pour améliorer le comportement routier, ainsi que des propriétés hystérétiques améliorées pour minimiser la résistance au roulement.

[0005] Il est connu d'améliorer la rigidité d'une composition de caoutchouc pour le pneu en augmentant le taux de charge renforçante ou en incorporant certaines résines renforçantes. L'expérience montre toutefois qu'une telle rigidification pénalise de manière connue, le plus souvent de manière rédhibitoire, les propriétés de résistance au roulement, en s'accompagnant d'une augmentation importante des pertes hystérétiques de la composition de caoutchouc. L'amélioration de la performance de rigidité en gardant une faible résistance au roulement est de ce fait une préoccupation permanente pour les concepteurs de pneumatique.

Exposé de l'invention

[0006] Poursuivant ses efforts, la Demanderesse a trouvé une composition de caoutchouc qui permet de répondre à ce besoin dans le domaine d'application des élastomères diéniques fortement saturés aux compositions de caoutchouc pour le pneu, et en particulier pour la bande de roulement. Tout particulièrement, la Demanderesse a trouvé, contre toute attente, une composition de caoutchouc qui associe l'utilisation d'un élastomère diénique fortement saturé à l'utilisation d'un polymère liquide de butadiène fonctionnalisé qui permet d'augmenter la rigidité tout en diminuant significativement l'hystérèse de la composition alors qu'une composition utilisant un polybutadiène liquide non fonctionnel dégrade ces deux propriétés. Ces propriétés améliorées présagent de conférer au pneu de bonnes propriétés de résistance au roulement et un comportement routier amélioré notamment lors du transport de charges lourdes.

[0007] Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'au moins

- une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé,
- une charge renforçante,
- un système de vulcanisation et
- un polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de la chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.

[0008] Un autre objet de l'invention est un bandage pneumatique ou non-pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention, de préférence dans sa bande de roulement.

Résumé de l'invention

[0009] L'invention, décrite plus en détails ci-après, a pour objet au moins l'une des réalisations énumérées aux points suivants :

[0010] 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins

- une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé, lequel élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène dans lequel les unités éthylène représentent au moins 50% en mole des unités monomères du copolymère,
- une charge renforçante,
- un système de vulcanisation et
- un polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, présentant une masse molaire moyenne en nombre (Mn) supérieure ou égale à 1 000 g/

mol.

- [0011] 2. Composition de caoutchouc selon la réalisation 1, dans laquelle les unités éthylène représentent de 50% à 95% en mole des unités monomères du copolymère diénique fortement saturé.
- [0012] 3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle les unités éthylène représentent au moins 60% en mole des unités monomères du copolymère diénique fortement saturé, de préférence de 65% à 90% en mole des unités monomères du copolymère diénique fortement saturé.
- [0013] 4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène ou le β -farnésène, ou un mélange de myrcène et de β -farnésène, de préférence le 1,3-butadiène.
- [0014] 5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.
- [0015] 6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le copolymère est statistique.
- [0016] 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé varie dans un domaine allant de 60 à 100 pce, de préférence de 80 à 100 pce et de manière très préférentielle de 90 à 100 pce.
- [0017] 8. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène est un polybutadiène liquide fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonctions alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [0018] 9. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle les fonctions alcoxysilyles sont des fonctions répondant à la formule $-\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}'_{3-n}$, dans laquelle chaque R, indépendamment des autres, désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, chaque R', indépendamment des autres, désigne un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et n est un entier de 1 à 3, de préférence 3.
- [0019] 10. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle les fonctions alcoxysilyles sont des fonctions répondant à la formule $\text{Si}(\text{OR})_3$, dans laquelle chaque R, indépendamment des autres, désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$, de préférence un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.
- [0020] 11. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle les fonctions alcoxysilyles sont des fonctions triméthoxysilyle ou triéthoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [0021] 12. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé est fonctionnalisé à chaque extrémité de

la chaîne principale par une fonctions alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.

- [0022] 13. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé est un polybutadiène liquide fonctionnalisé à chaque extrémité de la chaîne principale par une fonctions alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [0023] 14. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonctions alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, est compris dans un domaine allant de 0,5 à 25 pce, de préférence de 5 à 15 pce.
- [0024] 15. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène présente une Tg comprise dans un domaine allant de -60°C à -100°C, plus préférentiellement de -80°C à -100°C.
- [0025] 16. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène présente une masse molaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1000 g/mol et inférieure ou égale à 50000 g/mol, de préférence inférieure ou égale à 10000 g/mol, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 5000 g/mol.
- [0026] 17. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend au moins une silice, un noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone.
- [0027] 18. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend une silice à titre de charge renforçante majoritaire.
- [0028] 19. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 150 pce.
- [0029] 20. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 20 à 60 pce.
- [0030] 21. Bandage pneumatique ou non-pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes.
- [0031] 22. Bandage pneumatique ou non-pneumatique selon la réalisation précédente comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 20 dans tout ou partie de sa bande de roulement.

Définitions

- [0032] 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.

[0033] 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 d'élastomère.

[0034] 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 l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

[0035] Dans la présente demande, on entend par "l'ensemble des unités monomères de l'élastomère" ou "la totalité des unités monomères de l'élastomère" tous les motifs de répétitions constitutifs de l'élastomère qui résultent de l'insertion des monomères dans la chaîne élastomère par polymérisation. Sauf indication contraire, les teneurs en une unité monomère ou motif de répétition dans l'élastomère diénique fortement saturé sont données en pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère.

[0036] 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 élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères 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 élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. Au contraire, un composé "minoritaire" est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type. De préférence par majoritaire, on entend une proportion massique de plus de 50% ; lorsque le composé représente 100% massique, il est également qualifié de "majoritaire".

[0037] Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières

premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage. Sont concernés notamment les polymères, les charges, etc.

Description détaillée de l'invention

1- Matrice élastomère

[0038] Par " matrice élastomère ", on entend l'ensemble des élastomères de la composition.

[0039] Selon l'invention, la matrice élastomère comprend majoritairement au moins un élastomère diénique fortement saturé, à savoir un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène (ci-après dénommé " le copolymère ").

[0040] L'élastomère diénique fortement saturé, utile aux besoins de l'invention est un copolymère, de préférence statistique. On entend de manière connue par "copolymère statistique" un copolymère dans lequel la distribution séquentielle des unités monomères obéit à une loi statistique connue.

[0041] L'élastomère diénique fortement saturé, utile aux besoins de l'invention est un copolymère qui comprend des unités éthylène résultant de la polymérisation d'éthylène. De manière connue, l'expression " unité éthylène " fait référence au motif
 $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne élastomère.

L'élastomère diénique fortement saturé est riche en unité éthylène, puisque les unités éthylène représentent au moins 50% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère. La proportion maximale des unités éthylène est fixée par la nature élastomère du polymère, cette proportion est de préférence au plus 95% en mole, plus préférentiellement au plus 90% en mole, plus préférentiellement encore au plus 85% en mole. Ainsi de manière préférentielle, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 50% à 95% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

[0042] De préférence, l'élastomère diénique fortement saturé comprend au moins 60% molaire d'unité éthylène. Autrement dit, les unités éthylène représentent préférentiellement au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé, plus préférentiellement au moins 70% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé. De manière plus préférentielle, l'élastomère diénique fortement saturé comprend de 65% à 90% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

[0043] L'élastomère diénique fortement saturé selon l'invention étant un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, il comprend aussi des unités 1,3-diène résultant de la polymérisation d'un 1,3-diène. De manière connue, l'expression " unité 1,3-diène " fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène.

[0044] Les unités 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ayant 4 à 24 atomes de

carbone.

- [0045] A titre de 1,3-diène convient notamment le butadiène, l'isoprène, les 2,3-di(alkyle en C₁ à C₅)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène ou le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, les aryl-1,3-butadiène tels que le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène. A titre de 1,3-diène convient également un 1,3-diène de formule $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$, dans laquelle R représente une chaîne hydrocarbonée ayant 3 à 20 atomes de carbone, tel que par exemple un monoterpène (C₁₀H₁₆) linéaire, comme le myrcène, un sesquiterpène (C₁₅H₂₄) linéaire, comme le β-farnésène etc....
- [0046] L'élastomère diénique fortement saturé est de préférence un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène parmi 1,3-butadiène, l'isoprène, le myrcène, le β-farnésène et un mélange de myrcène et de β-farnésène.
- [0047] De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou l'isoprène, plus préférentiellement le 1,3-butadiène, auquel cas l'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, de préférence statistique.
- [0048] Selon l'invention, en particulier lorsque le premier 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-butadiène et d'au moins un autre 1,3-diène, le l'élastomère diénique fortement saturé peut contenir en outre des motifs 1,2-cyclohexanediyle. La présence de ces structures cycliques dans le copolymère résulte d'une insertion très particulière de l'éthylène et de 1,3-butadiène lors de la polymérisation. La teneur en motifs 1,2-cyclohexanediyle dans le copolymère varie selon les teneurs respectives en éthylène et en 1,3-butadiène dans le copolymère. Le copolymère contient de préférence moins de 15% en mole d'unités de motif 1,2-cyclohexanediyle.
- [0049] L'élastomère diénique fortement saturé utile aux besoins de l'invention, peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèses connues de l'homme du métier, notamment en fonction de la microstructure visée de l'élastomère diénique fortement saturé. Généralement, il peut être préparé par copolymérisation au moins d'un 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, et d'éthylène et 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, ainsi que WO2020070442, WO2020070443 et WO2020074804 au nom de la Demanderesse. L'élastomère diénique fortement saturé, 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. L'élastomère diénique fortement saturé est statistique selon un mode de réalisation de l'invention.

- [0050] L'élastomère diénique fortement saturé utile aux besoins de l'invention peut être constitué d'un mélange d'élastomères diéniques fortement saturés qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures.
- [0051] Selon l'invention, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc est de préférence d'au moins 50 parties en poids pour cent parties d'élastomère de la composition de caoutchouc (pce). De préférence encore, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé dans la composition de caoutchouc varie dans un domaine allant de 60 à 100 pce, préférentiellement 80 à 100 pce. De manière plus préférentielle, il varie dans un domaine allant de 90 à 100 pce.
- [0052] A titre complémentaire, la matrice élastomère de la composition de l'invention peut comprendre au moins un autre élastomère, à titre minoritaire. Notons en particulier les élastomères diéniques connus de l'homme du métier pour leur utilisation dans le domaine des pneumatiques, tels qu'un polybutadiène (en abrégé "BR"), un polyisoprène (IR) de synthèse, du caoutchouc naturel (NR), un copolymère de butadiène comme un copolymère de butadiène-styrène (SBR), un copolymère d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

2- Polymère liquide de butadiène

- [0053] La composition de l'invention comprend un polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, présentant une masse molaire moyenne en nombre (M_n) supérieure ou égale à 1 000 g/mol.
- [0054] On entend par "polymère liquide de butadiène" selon l'invention, un polymère de butadiène plus ou moins visqueux qui est liquide à température ambiante (environ 23°C sous 1atm), c'est-à-dire, pour rappel, ayant la capacité de prendre à terme la forme de son contenant.
- [0055] Par "polymère du butadiène", on entend un homopolymère ou un copolymère du butadiène, en d'autres termes un polymère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les différents copolymères du butadiène et les mélanges de ces polymères. Parmi les copolymères du butadiène, on citera en particulier les copolymères de butadiène et d'un monomère vinyларomatique, de préférence le styrène.
- [0056] De préférence, le polymère liquide de butadiène est un polybutadiène liquide.
- [0057] Selon l'invention, le polymère liquide de butadiène est fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée. Par "polymère fonctionnalisé en extrémité de chaîne", on entend un polymère comportant un groupe fonctionnel alcoxysilyle à au moins une extrémité de chaîne, c'est-à-dire à une extrémité de la chaîne principale du polymère ou à chacune des deux extrémités de la chaîne principale du polymère. Préférentiellement, le polymère liquide de butadiène est fonctionnalisé par une fonction alcoxysilyle à chaque extrémité de la

chaîne principale du polymère, c'est-à-dire aux deux extrémités de la chaîne.

- [0058] Par "fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée", on entend une fonction répondant à la formule $-\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}'_{3-n}$, chaque R, indépendamment les uns des autres, représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$, ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, chaque R', indépendamment des autres, désigne un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$, ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, et n est un entier de 1 à 3, de préférence 3. De préférence, la fonction alcoxysilyle est une fonction répondant à la formule $-\text{Si}(\text{OR})_3$, R étant tel que défini ci-avant, de préférence un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence encore en $\text{C}_1\text{-C}_4$. Plus préférentiellement encore la fonction alcoxysilyle est une fonction triméthoxysilyle ou triéthoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [0059] Selon l'invention, la fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, est liée au polymère du butadiène par une liaison covalente ou par un groupement pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N et O.
- [0060] Tous les aspects préférentiels et avantageux concernant le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé sont combinables selon l'invention. Ainsi, avantageusement, le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle est un polybutadiène liquide fonctionnalisé portant à chaque extrémité de la chaîne principale une fonction trialcoxysilyle, de préférence triméthoxysilyle ou triéthoxysilyle, les fonctions alcoxysilyle pouvant optionnellement être partiellement ou totalement hydrolysées.
- [0061] Selon l'invention, le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de la chaîne présente une masse molaire moyenne en nombre (M_n) supérieure ou égale à 1000 g/mol et préférentiellement inférieure ou égale à 50000 g/mol, de préférence inférieure ou égale à 10000 g/mol, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 5000 g/mol. Ainsi selon un mode de réalisation préférentiel, le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne présente une masse molaire moyenne en nombre (M_n) variant de 1000 g/mol à 5000 g/mol.
- [0062] De préférence, le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne selon l'invention présente en outre une T_g comprise dans un domaine allant de -60°C à -100°C , plus préférentiellement de -80°C à -100°C .
- [0063] Selon l'invention, les différentes caractéristiques préférentielles ci-dessus du polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne sont combinables entre elles.
- [0064] Le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle peut être obtenu de manière simple et connue par fonctionnalisation d'un polymère téléchélique liquide de butadiène portant des fonctions $-\text{OH}$ aux

extrémités de chaîne, obtenu par polymérisation radicalaire, avec un agent de fonctionnalisation de type alcoxysilane susceptible de réagir avec les fonctions -OH du polymère. On peut citer des composés alcoxysilanes portant une fonction isocyanate à titre d'agent de fonctionnalisation. De tels polymères utiles pour les besoins de l'invention et leur synthèse sont par exemple décrits dans le document WO2016180649A1.

- [0065] La Tg du polymère liquide est mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (Mw, Mn et IP) du polymère liquide 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] Des polymères liquides du butadiène utiles aux besoins de l'invention peuvent être trouvés dans le commerce sous la dénomination par exemple de "POLYVEST EP ST-E 60" et "POLYVEST EP ST-E 100" commercialisés par la société EVONIK.
- [0067] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le taux de polymère liquide de butadiène fonctionnalisé à chaque extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle est avantageusement supérieur ou égal à 0,5 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 0,5 pce à 25 pce, préférentiellement de 1 à 20 pce, préférentiellement encore de 5 pce à 15 pce.
- [0068] Le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé à chaque extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle peut être un mélange de plusieurs polymères liquides du butadiène fonctionnalisés à chaque extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle tels que décrits plus haut.
- [0069] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par des fonctions alcoxysilyles, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysées est le seul plastifiant de la composition de caoutchouc. En d'autres termes, la composition de caoutchouc ne comprend pas d'autre plastifiant que le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par des fonctions alcoxysilyles, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysées.

3- Charge renforçante

- [0070] 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. Plus particulièrement, la charge renforçante comprend au moins une silice, un noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone.

[0071] 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 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).

[0072] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

[0073] 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 Solvay, 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.

[0074] Selon une mode de réalisation de l'invention, la charge renforçante est majoritairement une charge renforçante inorganique (de préférence de la silice), c'est-à-dire qu'elle comprend plus de 50 % (>50%) en poids d'une charge renforçante inorganique telle que de la silice par rapport au poids total de la charge renforçante. Optionnellement selon cette variante, la charge renforçante comprend également du noir de carbone. Selon cette option, le noir de carbone est utilisé à un taux 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.

[0075] Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée par adsorption de

gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0,05 à 0,2].

- [0076] Pour les charges inorganiques telles que la silice par exemple, les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.
- [0077] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice, 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.
- [0078] L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.
- [0079] 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 150 pce, plus préférentiellement de 20 à 65 pce. En dessous de 5 pce de charge, la composition pourrait ne pas être suffisamment renforcée tandis qu'au-dessus de 150 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance au roulement.
- [0080] De préférence, on utilise la silice comme charge majoritaire. La silice représente préférentiellement plus de 50% en masse de la charge renforçante. En d'autres termes, la proportion de silice dans la charge renforçante est supérieure à 50% en poids du poids total de la charge renforçante. De manière plus préférentielle, la silice représente plus de 85% en masse de la charge renforçante. Selon certains modes de réalisation préférentiels, le taux de silice varie de 20 pce à 60 pce.
- [0081] Le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est alors 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.
- [0082] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au

moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit 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, le dit second groupe fonctionnel apte à interagir avec l'élastomère diénique.

- [0083] 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 le "NXT-Silane" ou "NXT-Z45 Silane" commercialisé par la société Momentive. Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges de ces agents de couplage.
- [0084] L'homme du métier comprendra que la teneur en agent de couplage est dépendant de la quantité de charge inorganique renforçante à coupler à l'élastomère. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante, notamment de silice.
- [0085] La composition selon l'invention peut optionnellement également contenir 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 de la composition, d'améliorer sa faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant connus par ailleurs.

4- Système de réticulation

- [0086] 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.
- [0087] 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, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

- [0088] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,2 pce et 10 pce, plus préférentiellement entre 0,3 et 5 pce. L'accélérateur ou le mélange d'accélérateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce.
- [0089] On peut utiliser comme accélérateur, tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

5- Additifs

- [0090] La composition de caoutchouc selon l'invention peut 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 plastifiants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).
- [0091] 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).

6- Préparation de la composition de caoutchouc

- [0092] La composition conforme à l'invention peut être fabriquée 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 élastomère, le polymère liquide du polybutadiène, 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 in-

corporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître 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.

- [0093] - une seconde phase de travail mécanique (phase dite " productive "), qui est 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.
- [0094] De telles phases sont amplement connues de l'homme du métier.
- [0095] 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 dans un pneu, par exemple comme bande de roulement. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.
- [0096] 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.
- [0097] La réticulation (ou cuisson), le cas échéant la vulcanisation, est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de réticulation adopté et de la cinétique de réticulation de la composition considérée.

7 Pneumatique

- [0098] La présente invention a également pour objet un bandage pneumatique ou non-pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention.
- [0099] Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

1- Tests et mesures :

- [0100] 1-1. Détermination de la microstructure des élastomères :
- [0101] La microstructure des élastomères est déterminée par analyse RMN ¹H, suppléée par l'analyse RMN ¹³C 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.

- [0102] 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.
- [0103] 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.
- [0104] 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.
- [0105] 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.
- [0106] Dans les deux cas (échantillon soluble ou échantillon gonflé):
- [0107] Pour la RMN du proton est utilisée une séquence simple impulsion de 30° . La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.
- [0108] Pour la RMN du carbone est utilisée une séquence simple impulsion 30° avec un découplage du proton uniquement pendant l'acquisition pour éviter les effets "Overhauser Nucléaire" (NOE) et rester quantitatif. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.
- [0109] Les mesures de RMN sont réalisées à 25°C .

1-2. Détermination de la Tg des élastomères

- [0110] Les valeurs de température de transition vitreuse (Tg) sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

1-3. Mesure des propriétés dynamiques :

- [0111] Les propriétés dynamiques $G^*(25\%)$ et $\tan\delta_{\max}(25\%)$ à 60°C sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre 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 60°C selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique G^* et le facteur de perte $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 25% de déformation observée à 60°C, noté $\tan\delta_{\max}(25\%)$, ainsi que le module complexe de cisaillement dynamique G^* à 25% de déformation, à 60°C.
- [0112] La mesure $\tan\delta_{\max}(25\%)$ est un descripteur de l'hystérèse et donc une indication de la propriété de résistance au roulement du pneu. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de $\tan\delta_{\max}(25\%)$ à 60°C du témoin / valeur de $\tan\delta_{\max}(25\%)$ à 60°C de l'échantillon) * 100. De cette façon, une valeur plus basse que le témoin 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).
- [0113] La mesure $G^*(25\%)$ est un descripteur de rigidité et donc une indication de la propriété de résistance à l'usure du pneu. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de $G^*(25\%)$ à 60°C de l'échantillon / valeur de $G^*(25\%)$ à 60°C du témoin) * 100. De cette façon, une valeur plus basse que le témoin représente une diminution de la rigidité, tandis qu'une valeur plus élevée représente une rigidité supérieure.

2- Préparation des compositions de caoutchouc :

- [0114] Les compositions de caoutchouc dont le détail de la formulation figure dans le tableau 1, ont été préparées de la manière suivante :
- [0115] On introduit l'élastomère dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C. Lorsque la température atteint 100°C, on introduit le polymère liquide de butadiène, la silice, le noir de carbone et l'agent de couplage, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du soufre et des accélérateurs de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de " tombée " de 160°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et les accélérateurs de vulcanisation sur un outil à cylindre à 25 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple 5 minutes).
- [0116] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques

(épaisseur 2 à 3mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leur propriétés physiques ou mécaniques. La réticulation a ensuite été conduite à une température de 150°C, sous pression.

Préparation de l'élastomère

[0117] L'élastomère E1 est un élastomère diénique fortement saturé, copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène préparé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur de 70 L contenant du méthylcyclohexane (64 L), de l'éthylène (5600 g) et du 1,3-butadiène (2948 g), on ajoute du butyloctylmagnésium (BOMAG) en solution dans le méthylcyclohexane et le système catalytique. Le ratio Mg/Nd est de 6.2. Le volume de la solution du système catalytique introduit est de 840 mL, la concentration de la solution du système catalytique en Nd étant 0.0065 M. La température de réaction est régulée à une température de 80°C et la réaction de polymérisation démarre. La réaction de polymérisation se déroule à une pression constante de 8.3 bars. Le réacteur est alimenté tout au long de la polymérisation en éthylène et en 1,3-butadiène dans les proportions molaires 73/27. 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 après un stripping à la vapeur d'eau et séchage jusqu'à masse constante. La durée de polymérisation est de 225 minutes. La masse pesée (6.206 kg) permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h). Le copolymère possède une valeur de ML égale à 62.

Le système catalytique est un système catalytique préformé. Il est préparé dans le méthylcyclohexane à partir d'un métallocène, le $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ à 0.0065 mol/L, d'un co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) dont le ratio molaire BOMAG/Nd est égal à 2.2, et d'un monomère de préformation, le 1,3-butadiène dont le ratio molaire 1,3-butadiène/Nd est égal à 90. Le milieu est chauffé à 80°C sur une durée de 5h. Il est préparé selon une méthode de préparation conforme au paragraphe II.1 de la demande de brevet WO 2017093654 A1.

[0118] [Tableaux1]

	T1	C1	C2
Elastomère E1 (1)	100	100	100
Silice (2)	38	38	38
Noir de Carbone (3)	2	2	2
Agent de couplage (4)	3.1	3.1	3.1
LBR-307 (5)		10	
POLYVEST ST E 100 (6)			10
DPG (7)	1.2	1.2	1.2
Cire Ozone (8)	1	1	1
Antioxydant 6PPD (9)	2	2	2
Acide stéarique (10)	2	2	2
ZNO (11)	2.5	2.5	2.5
Soufre	1.3	1.3	1.3
CBS (12)	1	1	1
G*25% à 60°C (Base 100)	100	83	123
Tanδmax 25% à 60°C (Base 100)	100	79	115

1. *Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contenant 74% en mole de d'unité éthylène, 19% d'unité butadiène sous la forme de motifs 1,2 et 1,4 et 7% en mole de motif 1,2-cyclohexanediyle, de Tg -44°C*
2. *"Zeosil 1165 MP" de Solvay-Rhodia sous forme de micropertes*
3. *Noir de carbone de grade N234 selon la norme ASTM D-1765, de la société Cabot*
4. *Silane Mercapto - Thiocarboxylate Oligomer (« NXT-Z45 ») – CAS 922519-17-3 – société Momentive*
5. *LBR-307, société Kuraray (polybutadiène liquide non fonctionnel, de Tg - 95°C et de Mn 8000 g/mol)*
6. *POLYVEST ST E 100 de la société Evonik (polybutadiène liquide fonctionnel triéthoxysilyle à chaque extrémité de la chaîne, de Tg -80°C et de Mn 3300 g/mol)*
7. *Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys*
8. *Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax*

9. *N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phenylènediamine « Santoflex 6PPD » de la société Flexys*
10. *Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema*
11. *Oxyde de Zinc de grade industriel de la société Umicore*
12. *N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys*

3- Résultats :

- [0119] La composition T1 est le témoin sans polymère liquide de butadiène pour évaluer l'effet de la nature du polymère liquide de butadiène utilisé dans les compositions C1 et C2. La composition C2 est conforme à l'invention.
- [0120] Les résultats montrent que la composition conforme à l'invention, avec une matrice élastomère est à base d'un EBR et un polybutadiène liquide fonctionnalisé à chaque extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, permet d'améliorer significativement et la performance d'hystérèse (baisse de l'hystérèse) et la rigidité par comparaison avec une composition ne comprenant pas de polybutadiène liquide. Cet effet est observé contre toute attente puisque l'utilisation conjointe d'un EBR et d'un polybutadiène liquide non fonctionnalisé dégrade ces deux propriétés. L'amélioration conjointe des performances d'hystérèse et de la rigidité présage pour un pneu comprenant une telle composition, une diminution de la résistance au roulement et une tenue de route améliorée.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc comprenant au moins
- une matrice élastomère comprenant majoritairement un élastomère diénique fortement saturé, lequel élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène dans lequel les unités éthylène représentent au moins 50% en mole des unités monomères du copolymère,
 - une charge renforçante,
 - un système de vulcanisation et
 - un polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, présentant une masse molaire moyenne en nombre (M_n) supérieure ou égale à 1 000 g/mol.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle les unités éthylène représentent au moins 50% et au plus 95% en mole des unités monomères du copolymère, de préférence de 65% à 90%.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé varie dans un domaine allant de 60 à 100 pce, de préférence de 80 à 100 pce, de manière très préférentielle de 90 à 100 pce.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé est un polybutadiène liquide fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé est fonctionnalisé à chaque extrémité de la chaîne principale par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysées, répond à la formule $\text{Si}(\text{OR})_3$, dans laquelle chaque R, indépendamment des autres, désigne un atome

- d'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₄.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la fonction alcoxysilyle est une fonction trialcoxysilyle, de préférence triméthoxysilyle ou triéthoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé est un polybutadiène liquide fonctionnalisé à chaque extrémité de la chaîne principale par une fonction trialcoxysilyle, de préférence triméthoxysilyle ou triéthoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, est compris dans un domaine allant de 0,5 à 25 pce, de préférence de 1 à 20 pce, plus préférentiellement de 5 à 15 pce.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, présente une Tg comprise dans un domaine allant de -60°C à -100°C.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère liquide de butadiène fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction alcoxysilyle, optionnellement partiellement ou totalement hydrolysée, présente une masse molaire moyenne en nombre comprise dans un domaine allant de 1000 g/mol à 5000 g/mol.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend une silice à titre de charge renforçante majoritaire.
- [Revendication 14] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 20 à 60 pce.
- [Revendication 15] Bandage pneumatique ou non-pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 918381
FR 2213473

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, D	WO 2014/114607 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 juillet 2014 (2014-07-31) * pages 14-16 * -----	1-15	B60C 1/00 B60C 11/00 C08C 19/25 C08K 3/04 C08K 3/06
A	WO 2020/128305 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 25 juin 2020 (2020-06-25) * alinéa [0134] - alinéa [0151] * -----	1-15	C08K 3/36 C08K 5/47 C08L 15/00 C08L 23/08
A	EP 4 011 958 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 15 juin 2022 (2022-06-15) * exemple 4(E); tableau 1 * * alinéas [0067] - [0068] * -----	1-15	C08L 47/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 novembre 2023		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213473 FA 918381**

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 **07-11-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014114607 A1		31-07-2014	CN	104936793 A	23-09-2015
			EP	2948320 A1	02-12-2015
			FR	3001223 A1	25-07-2014
			JP	6282670 B2	21-02-2018
			JP	2016505697 A	25-02-2016
			US	2015353716 A1	10-12-2015
			WO	2014114607 A1	31-07-2014

WO 2020128305 A1		25-06-2020	CN	113195246 A	30-07-2021
			EP	3898266 A1	27-10-2021
			FR	3090655 A1	26-06-2020
			FR	3090659 A3	26-06-2020
			JP	2022515788 A	22-02-2022
			US	2022072903 A1	10-03-2022
			WO	2020128305 A1	25-06-2020

EP 4011958 A1		15-06-2022	DE	102020215717 A1	15-06-2022
			EP	4011958 A1	15-06-2022
