

WO 2012/069507 A1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(43) Date de la publication internationale
31 mai 2012 (31.05.2012)

(10) Numéro de publication internationale

WO 2012/069507 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 15/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)

(74) Mandataire : CASALONGA, Axel; Bureau D.A. Casalonga & Josse, 8 avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/070743

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
23 novembre 2011 (23.11.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1059642 23 novembre 2010 (23.11.2010) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



(54) Title : COMPOSITION CONTAINING A PARTICULAR DIENE ELASTOMER AND A CARBON BLACK HAVING A PARTICULAR SPECIFIC SURFACE AREA

(54) Titre : COMPOSITION CONTENANT UN ÉLASTOMÈRE DIÉNIQUE PARTICULIER ET UN NOIR DE CARBONE DE SURFACE SPÉCIFIQUE PARTICULIÈRE

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition based on one or more specific functionalized diene elastomers and one or more carbon blacks with a CTAB specific surface area varying between 100 and 200 m²/g.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques fonctionnalisés spécifiques, et d'un ou plusieurs noirs de carbone de surface spécifique CTAB variant de 100 à 200 m²/g.

Composition contenant un élastomère diénique particulier et un noir de carbone de surface spécifique particulière

5 La présente invention se rapporte à une composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques fonctionnalisé et d'un ou plusieurs noirs de carbone de surface spécifique CTAB particulière, ainsi qu'à un article semi-fini la comprenant, et qu'un pneumatique incorporant un tel article semi-fini.

10 Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés de résistance à l'usure tout en ayant une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de 15 compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatique, tels que par exemple des sous-couches, des flancs, des bandes de roulement, ce afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance à l'usure améliorée sans pénalisation de la résistance au 20 roulement. La sécurité lors du freinage sur sol mouillé est également une performance à ne pas dégrader. Enfin, les contraintes de productivité amènent également à devoir ne pas pénaliser, voire à améliorer, la mise en œuvre des mélanges.

Il est connu, par exemple du document EP924227, que 25 l'utilisation d'élastomères synthétiques caractérisés par une distribution des masses moléculaires monomodale et par un indice de polydispersité (défini comme le rapport entre la masse moléculaire moyenne en poids M_w et la masse moléculaire moyenne en nombre M_n) supérieur à 2 conduit à une pénalisation de l'hystérèse des 30 mélanges.

Il est également connu du document EP 1 278 779 que la présence de blocs polyisoprène en extrémité de chaîne dans les polymères décrits confère aux compositions de caoutchouc les

contenant une hystérèse réduite et une aptitude à la mise en œuvre non dégradée.

Il est également connu du document EP 608 892 que l'utilisation de noir de carbone à haute surface spécifique permet 5 d'améliorer la résistance à l'usure de pneumatiques.

Il existe donc un besoin de fournir une composition de caoutchouc qui permette d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance à l'usure améliorée et caractérisés par une diminution de la résistance au roulement, sans pénalisation de la mise en œuvre et de 10 l'adhérence sur sol mouillé.

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'une composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques fonctionnalisés et d'un ou plusieurs noirs de carbone de surface spécifique CTAB (mesurée selon la norme NFT 45-007, 15 novembre 1987, méthode B) variant de 100 à 200 m²/g, le ou lesdits élastomères diéniques fonctionnalisés étant composés d'un élastomère diénique particulier fonctionnalisé en extrémité de chaîne ou en milieu de chaîne par une fonction étain, et d'un taux inférieur à 15% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé d'un 20 élastomère non fonctionnel étain particulier, permettait d'atteindre ces objectifs.

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques fonctionnalisés et d'un ou plusieurs noirs de carbone de surface spécifique CTAB variant de 25 100 à 200 m²/g, de préférence de 120 à 180 m²/g, le ou lesdits élastomères diéniques fonctionnalisés étant composés :

a) d'un élastomère diénique fonctionnalisé en extrémité de chaîne ou en milieu de chaîne par une fonction étain et répondant à la formule suivante :

$$[A]_n - X - [A]_m$$

où n et m sont des entiers supérieurs ou égaux à 0 tels que n+m=1 ou 2,

b) d'un taux inférieur à 15% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé d'un élastomère non fonctionnel étain répondant à la formule suivante :

$$[A]$$

5 Où :

- A est un élastomère diénique, les blocs A étant identiques entre eux,
- X est un groupe contenant de l'étain,
- l'élastomère A présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant fonctionnalisation éventuelle et un indice de polydispersité avant fonctionnalisation éventuelle inférieur ou égal à 1,3.

10 Selon un mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention comprend un élastomère diénique c) étoilé étain répondant à la formule suivante :

$$[A]_o - Y - [A]_p$$

ou

- o et p sont des entiers supérieurs ou égaux à 0 et tels que $o+p \geq 3$ et $o+p \leq 6$,
- A est l'élastomère diénique tel que défini précédemment, étant entendu qu'il présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant étoilage et un indice de polydispersité avant étoilage inférieur ou égal à 1,3,
- Y est un groupe contenant de l'étain.

25 A titre préférentiel, l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention comprend de 5% à 45% en poids, préférentiellement de 10% à 30% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé dudit élastomère étoilé étain c).

30 De préférence, l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention comprend un taux strictement supérieur à 0% en poids et inférieur à 10% en poids, et plus préférentiellement un taux inférieur à

5% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé dudit élastomère non fonctionnel étain b).

Par l'expression composition « à base de », il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction 5 des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa vulcanisation.

Dans la présente description, on entend par élastomère diénique 10 fonctionnalisé un élastomère diénique qui comporte un groupement comprenant un ou plusieurs hétéroatomes.

Ce groupement peut se situer en bout de chaîne. On dira alors que l'élastomère diénique est fonctionnalisé en bout de chaîne ou en extrémité de chaîne. C'est généralement un élastomère obtenu par 15 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.

Ce groupement peut se situer dans la chaîne élastomère 20 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 d'un 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.

Ce groupement peut être central auquel n chaînes ou branches élastomères ($n > 2$) sont liées formant une structure en étoile de 30 l'élastomère. On dira alors que l'élastomère diénique est étoilé à n branches. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction d'un 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.

Par indice de polydispersité, on entend au sens de l'invention le rapport masse moléculaire moyenne en poids/masse moléculaire moyenne en nombre. La valeur théorique minimale étant de 1.

Comme expliqué précédemment, l'élastomère diénique a) est fonctionnalisé en extrémité ou en milieu de chaîne par une fonction étain. La fonctionnalisation peut être obtenue avec un agent de fonctionnalisation mono-halogénoétain ou di-halogénoétain pouvant répondre à la formule générale $R_{4-x}SnX^0_x$, où x représente un entier de valeur 1 ou 2, R représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkaryle ou vinyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un butyle, et X^0 est un atome d'halogène, de préférence le chlore. A titre d'agent de fonctionnalisation préféré, on peut citer le monochlorure de tributyl étain ou le dichlorure de dibutyl étain. De la même manière, la fonctionnalisation peut être obtenue avec un agent de fonctionnalisation dérivé de l'étain pouvant répondre à la formule générale $(X^1_yR^{1-z-y}Sn)-O-(SnR^{1-z}X^1_z)$ ou $(X^1_yR^{1-z-y}Sn)-O-(CH_2)_e-O-(SnR^{1-z}X^1_z)$, où y et z représentent des entiers compris entre 0 et 2 et $y+z$ égal à 1 ou 2, R¹ représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkaryle ou vinyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un butyle, X¹ est un atome d'halogène, de préférence le chlore, et e représente un entier de 1 à 20, de préférence 4.

L'élastomère diénique c), lorsqu'il est présent, est étoilé par une fonction étain. L'étoilage peut être obtenu avec un agent d'étoilage tri ou tétra-halogénoétain pouvant répondre à la formule générale $R^2_qSnX^2_{4-q}$, où q représente un entier de valeur 0 ou 1, R² représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkaryle ou vinyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un butyle, et X² est un atome d'halogène, de préférence le chlore. A titre d'agent d'étoilage préféré, on peut citer le trichlorure de butyl étain ou le tétrachlorure d'étain. De la même manière, l'étoilage peut être obtenu avec un agent de fonctionnalisation dérivé de l'étain pouvant répondre à la formule générale $(X^3_kR^{3-k}Sn)-O-(SnR^{3-l}X^3_l)$ ou $(X^3_kR^{3-k}Sn)-O-(CH_2)_f-O-(SnR^{3-l}X^3_l)$, où k et l représentent des entiers compris entre 0 et 3, k+l des entiers compris entre 3 et 6, R³ représente un radical

alkyle, cycloalkyle, aryle, alkaryle ou vinyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un butyle, X^3 est un atome d'halogène, de préférence le chlore et f représente un entier de valeur de 1 à 20 de préférence 4.

5 Selon un mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique a) est un élastomère diénique fonctionnalisé par une fonction étain en milieu de chaîne.

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique c) est un élastomère diénique étoilé étain à 4 branches.

10 Selon un autre mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique a) est un élastomère diénique fonctionnalisé par une fonction étain en milieu de chaîne et l'élastomère diénique c) est un élastomère diénique étoilé étain à 4 branches.

15 Selon l'invention, l'élastomère diénique b) est non fonctionnel étain. Ledit élastomère peut être obtenu pendant la fonctionnalisation.

Selon l'invention, comme expliqué précédemment, l'élastomère diénique a) fonctionnalisé en extrémité de chaîne ou en milieu de chaîne par une fonction étain, présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant fonctionnalisation et un indice de 20 polydispersité avant fonctionnalisation inférieur à 1,3.

De même, comme expliqué précédemment, l'élastomère diénique étoilé c), lorsqu'il est présent, présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant étoilage et un indice de polydispersité avant étoilage inférieur à 1,3.

25 Par élastomère diénique, on entend selon l'invention tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère à bloc, statistique, séquencé ou microséquencé, obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs 30 composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 % à 99 % en poids d'unités diéniques, et de 1 à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques.

A titre de monomères diènes conjugués utilisables dans le procédé conforme à l'invention conviennent notamment le butadiène-

1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3 di(alcoyle en C1 à C5)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, 5 le 2,4-hexadiène.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, méta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyltoluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, etc.

10 A titre préférentiel, l'élastomère diénique est choisi parmi les polybutadiènes, les copolymères statistiques ou bloc butadiène-styrène, les copolymères statistiques ou bloc butadiène-isoprène, les copolymères statistiques ou bloc butadiène-styrène-isoprène, les copolymères statistiques ou bloc styrène-isoprène et le polyisoprène de 15 synthèse.

A ce titre conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, 20 mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et - 70°C et plus particulièrement entre - 10°C et - 60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en 25 liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de - 40°C à - 80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre 30 5 °C et - 55°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en

butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 5 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre - 5°C et - 70°C.

10 Selon un premier mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique [A]—peut répondre à la formule suivante :

$$[B-C]-$$

où :

- 15 - le bloc B est constitué d'un polyisoprène ou d'un polybutadiène,
- le bloc C est constitué d'un élastomère diénique dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15%,
- 20 - la masse moléculaire moyenne en nombre Mn1 du bloc B varie de 2 500 à 20 000 g/mol,
- la masse moléculaire moyenne en nombre Mn2 du bloc C varie de 80 000 à 350 000 g/mol,
- le taux d'enchaînements 1,2 dans le bloc B est compris entre 1 et 20% dans le cas où B est un bloc polybutadiène,
- 25 - le taux d'enchaînements 3,4 dans chaque bloc B est compris entre 1 et 25% dans le cas où B est un bloc polyisoprène,
- le copolymère B-C présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant fonctionnalisation éventuelle ou étoilage éventuel et un indice de polydispersité avant fonctionnalisation éventuelle ou étoilage éventuel inférieur ou égal à 1,3.

De préférence, le rapport de la masse moléculaire moyenne en nombre Mn1 de chaque bloc polybutadiène ou polyisoprène d'extrémité B sur la masse moléculaire moyenne en nombre Mn2 de chacun des blocs C varie de 5 à 20%.

5 Préférentiellement, le ou les blocs C sont choisis parmi les copolymères du styrène et du butadiène, les copolymères du styrène et de l'isoprène, les copolymères du butadiène et de l'isoprène, les copolymères de styrène/butadiène/isoprène, le polyisoprène lorsque le bloc B voisin est un polybutadiène, et le polybutadiène lorsque le bloc
10 B voisin est un polyisoprène. Et plus préférentiellement, le ou les blocs C sont choisis parmi les copolymères du styrène et du butadiène.

15 Selon un sous-mode de réalisation particulièrement préféré, B est le polyisoprène, C est un copolymère du styrène et du butadiène, le copolymère à blocs a) étant fonctionnalisé par l'agent de fonctionnalisation dichlorure de dibutyl étain (Bu_2SnCl_2) et le copolymère à blocs c) étant étoilé par l'agent d'étoilage tétrachlorure d'étain ($SnCl_4$).

20 Selon un autre sous-mode de réalisation particulièrement préféré, B est le polybutadiène, C est un copolymère du styrène et du butadiène, le copolymère à blocs a) étant fonctionnalisé par l'agent de fonctionnalisation dichlorure de dibutyl étain (Bu_2SnCl_2) et le copolymère à blocs c) étant étoilé par l'agent d'étoilage tétrachlorure d'étain ($SnCl_4$).

25 Selon un deuxième mode de réalisation particulier de l'invention, l'élastomère diénique a) peut comprendre une fonction amine à l'une ou toutes les extrémités de la chaîne non fonctionnalisée étain. De même, l'élastomère diénique c) éventuellement présent peut comprendre une fonction amine aux extrémités des chaînes non étoilées étain. De même, l'élastomère diénique non fonctionnel étain
30 b) peut comprendre une fonction amine à l'une des extrémités de la chaîne.

La polymérisation de monomères diéniques est amorcée par un initiateur. En tant qu'initiateur de polymérisation, on peut utiliser tout initiateur anionique monofonctionnel connu. Toutefois un initiateur

contenant un métal alcalin tel que le lithium est utilisé à titre préférentiel.

5 Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une liaison carbone-lithium. De préférence, on utilisera un initiateur organolithien hydrocarboné ne comportant pas d'hétéroatome. Des composés représentatifs sont les organolithiens aliphatiques tels que l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsque l'élastomère diénique comprend une fonction amine à l'une ou toutes les extrémités de la chaîne, on peut également citer les organolithiens comportant une liaison azote-lithium, tels que les composés répondant à la formule $\text{Li}(\text{NR}_1\text{R}_2)_a(\text{NR}_3)_b(\text{R}_4)_c$, dans laquelle R_1 et R_2 désignent un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, R_3 un radical alkyle cyclique, ramifié ou non, contenant de 3 à 16 atomes de carbone, R_4 un radical alkyle, cycloalkyle, aryle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, et a , b et c sont des entiers compris entre 0 et 4 sous réserve que $a+b+c=4$ et $a+b \geq 1$.

15 La polymérisation est, comme connu en soi, de préférence effectuée en présence d'un solvant inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène.

20 La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu, de préférence en discontinu. On effectue généralement la polymérisation à une température comprise entre 20°C et 120°C et de préférence voisine de 30°C à 90°C. On peut bien entendu également ajouter en fin de polymérisation un agent de transmétallation pour modifier la réactivité de l'extrémité de chaîne vivante.

25 L'élastomère diénique vivant issu de la polymérisation est ensuite fonctionnalisé pour préparer l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention.

Selon un mode de préparation de l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention lorsque $[\text{A}]-=[\text{B}-\text{C}]$, le copolymère à

blocs en extrémité de chaîne vivant peut être préparé en différentes étapes :

- la préparation du bloc d'extrémité polyisoprène ou polybutadiène vivant, et

5 - la préparation de l'élastomère diénique essentiellement insaturé mis en oeuvre pour obtenir ledit bloc autre que le bloc polybutadiène ou polyisoprène.

Selon ce mode de préparation, la polymérisation de monomères diéniques, isoprène ou butadiène, est amorcée par lesdits initiateurs 10 organolithiens afin d'obtenir un homopolymère diénique polyisoprène ou polybutadiène vivant. L'homopolymère diénique vivant ainsi obtenu est ensuite utilisé comme initiateur (amorceur) pour la préparation de l'élastomère diénique afin d'obtenir un copolymère à bloc vivant. Le lecteur averti comprendrait que pendant la deuxième 15 étape de préparation des conditions de mise en œuvres adéquates doivent être mise en place afin de limiter la formation d'homopolymère diénique polyisoprène ou polybutadiène mort ou désactivé générant ainsi des chaînes de basse masse moléculaire. Une quantité supérieure à 1% en poids de ces chaînes polyisoprène ou 20 polybutadiène pourrait pénaliser les propriétés de l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention.

Le copolymère à bloc vivant issu de la polymérisation est ensuite fonctionnalisé pour préparer l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention.

25 Selon une première variante de préparation de l'élastomère diénique fonctionnalisé présent dans la composition selon l'invention, on mélange l'élastomère diénique a) fonctionnalisé et l'éventuel élastomère diénique étoilé c), dans les proportions nécessaires pour minimiser le taux d'élastomère b).

30 L'élastomère diénique a) fonctionnalisé peut être obtenu de manière connue en soi par réaction d'un dérivé de l'étain sur l'élastomère diénique vivant issu de la polymérisation.

L'élastomère étoilé c) éventuel peut être obtenu de manière connue en soi par réaction d'un agent d'étoilage contenant de l'étain sur l'élastomère diénique vivant issu de la polymérisation.

Le mélangeage des deux élastomères peut s'effectuer dans un solvant inerte, par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène, qui peut être le même que le solvant de polymérisation. Le mélangeage est alors effectué à une température de préférence comprise entre 20°C et 120°C, de préférence voisine de 30°C à 90°C.

Selon une deuxième variante de préparation de l'élastomère diénique fonctionnalisé présent dans la composition selon l'invention, dans le cas où l'élastomère diénique étoilé c) est présent, l'élastomère diénique vivant issu de l'étape de polymérisation est soumis à la réaction d'un agent d'étoilage et à celle d'un agent de fonctionnalisation.

Ainsi, par exemple, la fonctionnalisation de l'élastomère diénique vivant issu de l'étape de polymérisation peut s'effectuer à une température variant de 30 à 120°C, en présence dans un premier temps d'une quantité appropriée d'un agent d'étoilage pour étoiler de préférence de 5 à 45% en poids de l'élastomère vivant. Puis, dans un deuxième temps, les chaînes vivantes restantes de l'élastomère diénique obtenu après la première étape sont fonctionnalisées par adjonction d'un agent de fonctionnalisation à l'étain, susceptible d'introduire en extrémité de chaîne ou en milieu de chaîne une fonction étain. La réaction de fonctionnalisation de l'élastomère diénique est ensuite stoppée par la désactivation des chaînes vivantes restantes.

Le lecteur averti comprendrait que pendant les étapes de préparation des élastomères diéniques fonctionnalisés a) et c), dans le cas où l'élastomère diénique étoilé c) est présent, des conditions de mise en oeuvre adéquates doivent être mises en place afin de limiter la formation de l'élastomère diénique b) non fonctionnalisé étain.

Le ou les élastomères diéniques fonctionnalisés représentent généralement de 30 à 100 pce de la composition.

5 Comme expliqué précédemment, la composition selon l'invention comprend à titre de charge majoritaire un ou plusieurs noirs de carbone de surface spécifique CTAB variant de 100 à 200 m²/g, de préférence de 120 à 180 m²/g.

Dans le cadre de la présente invention, la surface spécifique CTAB est déterminée selon la norme NFT 45-007 (novembre 1987, méthode B).

10 Au-delà d'une surface spécifique CTAB de 200 m²/g, la combinaison du noir de carbone avec un élastomère diénique conduit à une pénalisation de l'hystérèse du mélange et donc à une pénalisation de la résistance au roulement du pneumatique inacceptable.

15 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique) dont la surface spécifique CTAB (déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987, méthode B) supérieure ou égale à 100 m²/g, ce qui correspond en particulier à des noirs de carbone renforçant tels 20 que le « CRX1346 » ou les noirs des séries 100, 200 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N220 et N234. Plus préférentiellement les noirs de carbone auront une surface spécifique d'au moins 100 m²/g et d'au plus 200 m²/g, particulièrement d'au moins 120 m²/g et d'au plus 180 m²/g .

25 Le ou les noirs de carbone de surface spécifique CTAB variant de 100 à 200 m²/g représentent généralement au moins 30 et au plus 130 pce, préférentiellement au plus 100 pce. De manière préférentielle, ce taux est compris dans un domaine allant de 30 à 90 pce, préférentiellement de 30 à 70 pce, plus préférentiellement de 40 à 60 pce.

30 La composition selon l'invention peut également comprendre à titre de charge non majoritaire une ou plusieurs autres charges renforçantes différentes des noirs de carbone de surface spécifique CTAB variant de 100 à 200 m²/g.

On peut utiliser à titre de charge non majoritaire 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 renforçante tel que du noir de carbone de surface spécifique CTAB inférieure à 100 m²/g.

On peut aussi utiliser, selon les applications visées, des noirs de séries plus élevées FF, FEF, GPF, SRF, par exemple les noirs N660, N683, N772. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

D'autres types de charge renforçante peuvent être utilisés en coupage avec le noir de carbone, notamment d'autres charges organiques renforçantes ou des charges inorganiques renforçantes.

Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793.

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

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques

renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$. 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, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

Lorsqu'elle est présente dans la composition, on peut utiliser de manière 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, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

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

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou térasulfures) de bis-(alkoxyl($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)-alkyl($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)silyl-alkyl($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le térasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. On citera également à titre d'exemples

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 5 WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R₂ = OH dans la formule III ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 10 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

Dans les bandes de roulement conformes à l'invention, la teneur 15 en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 0,3 et 12 pce, plus préférentiellement selon les applications entre 0,5 et 3 pce ou entre 3 et 8 pce. Mais il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Par rapport au poids de charge inorganique renforçante, le taux d'agent de couplage représente typiquement d'au 20 moins 0,5% et au plus 15%, voire au plus 12%, en poids par rapport à la quantité de charge inorganique.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre 25 nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que 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.

De préférence, le taux de charge dans la composition est d'au 30 moins 30 pce, plus préférentiellement au moins 50 pce, et d'au plus 150 pce, plus préférentiellement au plus 120 pce. L'optimum est différent selon les applications particulières visées. L'homme du métier sait en outre adapter le taux total de charge renforçante totale

(noir de carbone et charge inorganique renforçante telle que silice), en fonction d'une part de la surface spécifique de ce taux total et d'autre part des valeurs de performance résistance au roulement, usure et adhérence mouillé qui doivent être atteintes pour le pneumatique 5 considéré.

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un élastomère diénique différent dudit élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention. Ces ou ces élastomères diéniques différents de l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention 10 peuvent être choisis parmi les élastomères diéniques conventionnellement utilisés dans les pneus, tel que le caoutchouc naturel ou un élastomère synthétique, ou encore un autre élastomère fonctionnalisé ou étoilé.

La composition selon l'invention peut également comprendre 15 un agent de réticulation chimique.

La réticulation chimique permet la formation de liaisons covalentes entre les chaînes d'élastomère. La réticulation chimique peut se faire au moyen d'un système de vulcanisation ou bien au moyen de composés peroxydes.

Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre 20 (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites 25 ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 30 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) 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 thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par
5 disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylidithiocarbamate
10 de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

Lorsque la réticulation chimique est effectuée au moyen d'un ou plusieurs composés peroxydes, le ou lesdits composés peroxydes
15 représentent de 0,01 à 10 pce.

A titre de composés peroxydes utilisables comme système de réticulation chimique, on peut citer les acyl peroxydes, par exemple le benzoyl peroxyde ou le p-chlorobenzoyl peroxyde, les cétones peroxydes, par exemple le méthyl éthyl cétone peroxyde, les peroxyesters, par exemple le t-butylperoxyacétate, le t-butylperoxybenzoate et le t-butylperoxyphthalate, les alkyl peroxides, par exemple le dicumyl peroxyde, le di-t-butyl peroxybenzoate et le 1,3-bis(t-butyl peroxyisopropyl)benzène, les hydroperoxydes, par exemple le t-butyl hydroperoxyde.

25 La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone (telle que la Cire Ozone C32 ST), anti-ozonants chimiques, anti-oxydants (tel que la 6-paraphénylènediamine), des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique

novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, des promoteurs d'adhésion (sels de Cobalt par exemple).

De préférence, la composition selon l'invention comporte, à 5 titre d'agent plastifiant préférentiel non aromatique ou très faiblement aromatique, au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les huiles naphténiques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les esters (en particulier trioléates) de glycérol, les résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute Tg de préférence supérieure à 10 30°C, et les mélanges de tels composés.

La composition selon l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage de la charge inorganique renforçante ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une 15 amélioration de la dispersion de la charge inorganique 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 (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers 20 (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide 25 stéarique.

La composition selon l'invention est fabriquée dans un mélangeur approprié, 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 (notée Tmax) comprise entre 100°C et 190°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 l'agent de réticulation chimique ; de telles phases ont été décrites dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

5 Dans le procédé conforme à l'invention, la première phase (non-productive) est conduite préférentiellement en deux étapes thermomécaniques. Au cours de la première étape on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants de base nécessaires, à l'exception de l'agent de réticulation chimique. Cette première étape est réalisée à une température comprise entre 110°C et 190°C et, de préférence, entre 10 130°C et 180°C. La durée totale de malaxage est de préférence comprise entre 2 et 5 minutes.

15 Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors l'agent de réticulation chimique à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

20 La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandnée, 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 tels que des bandes de roulement.

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

30 L'invention a encore pour objet un article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, comprenant la composition de caoutchouc selon l'invention. De préférence, ledit article est une bande de roulement.

L'invention a enfin pour objet un pneumatique comportant un article semi-finé selon l'invention.

La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent.

5

Exemples

10 L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés de mise en œuvre et les propriétés dynamiques de différentes compositions de caoutchouc, ainsi que les performances pneumatiques de bandes de roulement obtenues à partir de ces compositions de caoutchouc.

La composition A0 est une composition témoin.

Les compositions A2 et A5 sont des compositions comparatives.

15 Les compositions A1, A3, A4, A6 et A7 sont des compositions selon l'invention.

Les compositions A0, A2 et A5 contiennent 85 pce de SBR standard et se distinguent par le taux et la finesse de noir de carbone :

20 - A0 contient 56,5 pce de N234 (surface spécifique CTAB = $120 \text{ m}^2/\text{g}$)

- A2 contient 56,5 pce de N134 (surface spécifique CTAB = $135 \text{ m}^2/\text{g}$)

- A5 contient 54 pce de CRX1346 (surface spécifique CTAB = $160 \text{ m}^2/\text{g}$)

25 Les compositions A1, A3 et A6 contiennent 85 pce de SBR à faible indice de polydispersité conforme à l'invention et se distinguent par le taux et la finesse du noir de carbone :

- A1 contient 56,5 pce de N234 (surface spécifique CTAB = $120 \text{ m}^2/\text{g}$)

30 - A3 contient 56,5 pce de N134 (surface spécifique CTAB = $135 \text{ m}^2/\text{g}$)

- A6 contient 54 pce de CRX1346 (surface spécifique CTAB = $160 \text{ m}^2/\text{g}$)

Les compositions A4 et A7 contiennent 85 pce de SBR à blocs polyisoprène à faible indice de polydispersité conforme à l'invention et se distinguent par le taux et la finesse du noir de carbone :

- A4 contient 56,5 pce de N134 (surface spécifique CTAB = $135\text{ m}^2/\text{g}$)
 - A7 contient 54 pce de CRX1346 (surface spécifique CTAB = $160\text{ m}^2/\text{g}$)

Pour l'ensemble de ces compositions de caoutchouc, le taux de noir de carbone a été adapté de sorte à ce qu'elles aient la même rigidité G*50% crête à crête (propriété dynamique en cisaillement) telle que mesurée selon la norme ASTM D2231-71.

Les formulations des compositions de caoutchouc sont données dans le tableau 1. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

15

Tableau 1

(1) NR : caoutchouc naturel (plastifié, peptisé)

5 (2) SBR fonctionnel étain à indice de polydispersité élevé : copolymère styrène butadiène avec les taux massiques suivants : 50% de BR 1,4-trans ; 26% de BR 1,4-cis ; 24% de BR 1,2 ; 26,5% de styrène ($T_g = -48^\circ\text{C}$). La masse moléculaire M_n de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 145 000 g. mol^{-1} , l' I_p est de 1,7.

10 (3) SBR couplé étain à indice de polydispersité faible, conforme à l'invention : copolymère styrène butadiène avec les taux massiques suivants : 45,0% de BR 1,4-trans ; 30,3% de BR 1,4-cis ; 24,8% de BR 1,2 ; 28,2% de styrène ($T_g = -49^\circ\text{C}$). La masse moléculaire M_n de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 178 900 g. mol^{-1} , l' I_p est de 1,25.

15 (4) SBR couplé étain à blocs polyisoprène, à indice de polydispersité faible, conforme à l'invention : copolymère styrène butadiène avec les taux massiques suivants : 46,6% de BR 1,4-trans ; 27,7% de BR 1,4-cis ; 25,7% de BR 1,2 ; 28,7% de styrène ($T_g = -48^\circ\text{C}$). Le ratio PI/SBIR est de 10,5%. La masse moléculaire M_n de ce polymère, déterminée par la technique SEC, est de 169 000 g. mol^{-1} , l' I_p est de 1,26.

20 (5) N-1,3 diméthylbutyl N-phénylparaphénylénediamine (6-PPD)

(6) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide (CBS)

25 Les compositions de caoutchouc sont caractérisées par les mesures suivantes.

La viscosité Mooney ML(1+4) à 100°C est mesurée selon la norme ASTM :D-1646.

30 Les propriétés dynamiques ΔG^* et $\tan(\delta)\max$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Met travib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10 Hz, dans les conditions normales

de température (60°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête-crête 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 5 le facteur de perte $\tan \delta$.

L'hystérèse ($\tan \delta$ max) est exprimée par la mesure de tan delta à 7% de déformation selon la norme ASTM D2231-71.

Les bandes de roulement ont été fabriquées à partir des compositions de caoutchouc récapitulées dans le tableau 1, 10 conformément au procédé détaillé dans la description.

Les essais d'usure ont été réalisés pour des pneumatiques de dimensions 315/70R22.5 XZE2 montés sur la position avant d'un camion de type tracteur. Le roulage d'usure est mené sur une distance de 60 000 km. La performance usure exprimée en base 100 du témoin 15 est calculée par le ratio entre la perte de hauteur moyenne mesurée pour les deux pneus de la composition témoin A0 et la perte de hauteur moyenne pour les deux pneus de la composition An ($0 \leq n \leq 7$).

La mesure de résistance au roulement est pratiquée selon la norme ISO 9948, applicable aux pneus pour camionnettes et poids 20 lourds. On fait rouler le pneu sur un volant de grand diamètre, entraîné par un moteur. La méthode consiste à mesurer la décélération du système au voisinage de 80 km/h pour en déduire la résistance au roulement.

La résistance au roulement exprimée en base 100 du témoin est 25 exprimée comme le rapport entre la force de résistance au roulement du pneu témoin constitué de la composition A0 et la force de résistance au roulement du pneu constitué de la composition An ($1 \leq n \leq 7$). La force de résistance au roulement est déduite de la force freineuse globale mesurée à laquelle on soustrait la force de ralentiissement du pneu libre et la force de ralentiissement du volant 30 libre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 qui suit, en unités relatives pour les performances pneumatiques. Une valeur supérieure à 100 indique un résultat de performance pneu amélioré.

Une diminution de la valeur de plasticité Mooney indique une amélioration de la mise en œuvre.

Tableau 2

5

Composition	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Propriétés à l'état non vulcanisé								
Plasticité Mooney ML(1+4)	128	110	131	112	115	136	117	121
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation								
G*50%cc, 60°C (courbe aller)	2,18	2,12	2,20	2,13	2,13	2,21	2,14	2,15
Tan delta max 60°C (courbe aller)	0,204	0,182	0,207	0,184	0,168	0,213	0,190	0,175
Performances pneu								
Usure	100	100	105	105	105	108	108	108
Résistance au roulement	100	104	98	103	106	97	100	105

La comparaison entre les compositions A0 et A1 met en évidence le fait connu que l'utilisation d'un SBR à faible indice de polydispersité en remplacement d'un SBR à indice de polydispersité élevé améliore la mise en œuvre (diminution de la plasticité Mooney), la résistance au roulement, sans pénalisation de l'usure.
10

La comparaison entre la composition A0, A2 et A5 met en évidence le fait connu que l'augmentation de la surface spécifique des noirs de carbone améliore la résistance à l'usure des pneumatiques mais s'accompagne d'une augmentation de la plasticité Mooney et d'une pénalisation de la résistance au roulement inacceptables (A2 et A5).
15

On constate que les compositions A3, A4, A6 et A7 conformes à l'invention (combinaison d'un élastomère à faible indice de polydispersité et d'un noir de carbone de surface spécifique supérieure ou égale à 120 m²/g) présentent une amélioration significative de 5 l'usure, de la résistance au roulement (A3, A4 et A7), sans pénalisation de la mise en œuvre (plasticité Mooney), en comparaison des performances de la composition du témoin A0.

En conclusion, la combinaison d'un élastomère diénique, d'un 10 élastomère diénique caractérisé par un rapport Mw/Mn compris entre 1,2 et 1,5 et d'un noir de carbone de surface spécifique CTAB comprise entre 100 et 200 m²/g permet d'améliorer l'usure et la résistance au roulement du pneumatique sans pénaliser la mise en œuvre du mélange, ce qui constitue une nouveauté.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques fonctionnalisés et à titre de charge majoritaire 5 d'un ou plusieurs noirs de carbone de surface spécifique CTAB variant de 100 à 200 m²/g, de préférence de 120 à 180 m²/g, le ou lesdits élastomères diéniques fonctionnalisés étant composés :

10 a) d'un élastomère diénique fonctionnalisé en extrémité de chaîne ou en milieu de chaîne par une fonction étain et répondant à la formule suivante :

$$[A]_n - X - [A]_m$$

où n et m sont des entiers supérieurs ou égaux à 0 tels que n+m=1 ou 2,

15 b) d'un taux inférieur à 15% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé d'un élastomère non fonctionnel étain répondant à la formule suivante :

$$[A]$$

Où :

20 - A est un élastomère diénique, les blocs A étant identiques entre eux,

- X est un groupe contenant de l'étain,

- l'élastomère A présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant fonctionnalisation éventuelle et un indice de polydispersité avant fonctionnalisation éventuelle inférieur ou égal à 1,3.

25 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'élastomère diénique fonctionnalisé comprend un élastomère diénique

30 c) étoilé étain répondant à la formule suivante :

$$[A]_o - Y - [A]_p$$

où

- o et p sont des entiers supérieurs ou égaux à 0 et tels que $o+p \geq 3$, et $o+p \leq 6$,
- 5 - A est l'élastomère diénique tel que défini à la revendication 1, étant entendu qu'il présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant étoilage et un indice de polydispersité avant étoilage inférieur ou égal à 1,3,
- Y est un groupe contenant de l'étain.

10

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'élastomère diénique fonctionnalisé comprend de 5% à 45% en poids, préférentiellement de 10% à 30% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé dudit élastomère étoilé étain c).

15

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que l'élastomère diénique fonctionnalisé selon l'invention comprend un taux strictement supérieur à 0% en poids et inférieur à 10% en poids, et plus préférentiellement un taux inférieur à 20 5% en poids par rapport au poids total de l'élastomère diénique fonctionnalisé dudit élastomère non fonctionnel étain b).

25

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la fonctionnalisation de l'élastomère diénique a) est obtenue avec un agent de fonctionnalisation mono-halogénoétain ou di-halogénoétain.

30

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'étoilage de l'élastomère diénique c) peut être obtenu avec un agent d'étoilage tri ou tétra-halogénoétain.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'élastomère diénique étoilé c) est un élastomère étoilé 4 branches.

5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'élastomère diénique est choisi parmi les polybutadiènes, les copolymères statistiques ou bloc butadiène-styrène, les copolymères statistiques ou bloc butadiène-isoprène, les copolymères statistiques ou bloc butadiène-styrène-isoprène, les copolymères statistiques ou bloc styrène-isoprène et le 10 polyisoprène de synthèse.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'élastomère diénique [A]– répond à la formule suivante :

$$[B-C]-$$

où :

- 20 - le bloc B est constitué d'un polyisoprène ou d'un polybutadiène,
- 25 - le bloc C est constitué d'un élastomère diénique dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15%,
- 30 - la masse moléculaire moyenne en nombre Mn1 du bloc B varie de 2 500 à 20 000 g/mol,
- la masse moléculaire moyenne en nombre Mn2 du bloc C varie de 80 000 à 350 000 g/mol,
- le taux d'enchaînements 1,2 dans le bloc B est compris entre 1 et 20% dans le cas où B est un bloc polybutadiène,
- le taux d'enchaînements 3,4 dans chaque bloc B est compris entre 1 et 25% dans le cas où B est un bloc polyisoprène,
- le copolymère B-C présente une distribution de masses moléculaires monomodale avant fonctionnalisation

éventuelle ou étoilage éventuel et un indice de polydispersité avant fonctionnalisation éventuelle ou étoilage éventuel inférieur ou égal à 1,3.

5 10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le rapport de la masse moléculaire moyenne en nombre Mn1 de chaque bloc polybutadiène ou polyisoprène d'extrémité B sur la masse moléculaire moyenne en nombre Mn2 de chacun des blocs C varie de 5 à 20%.

10

11. Composition selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce que le bloc C est choisi parmi les copolymères du styrène et du butadiène, les copolymères du styrène et de l'isoprène, les copolymères du butadiène et de l'isoprène les copolymères de 15 styrène/butadiène/isoprène, le polyisoprène lorsque le bloc B voisin est un polybutadiène, et le polybutadiène lorsque le bloc B voisin est un polyisoprène.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 8 caractérisée en ce que l'élastomère diénique a) comprend une fonction amine à l'une ou toutes les extrémités de chaînes non fonctionnalisée étain.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 8 caractérisée en ce que l'élastomère diénique b) comprend une fonction amine à l'une des extrémités de chaînes.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que l'élastomère diénique c) comprend une 30 fonction amine aux extrémités de chaînes non étoilées étain.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les élastomères diéniques fonctionnalisés représentent de 30 à 100 pce de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les noirs de carbone de surface spécifique CTAB variant de 100 à 200 m²/g, de préférence de 120 à 5 180 m²/g représentent de 30 à 100 pce.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'elle comprend un agent de réticulation chimique.

10

18. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.

15

19. Article semi-fini selon la revendication 18 caractérisé en ce que ledit article est une bande de roulement.

20. Pneumatique caractérisé en ce qu'il comporte un article semi-fini tel que défini dans la revendication 18 ou 19.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/070743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L15/00 C08C19/44 C08K3/04
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L C08C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 248 722 A (DETRANO MARIO N [US] ET AL) 28 September 1993 (1993-09-28) Polymères A+B, composition 1 et 4; column 15 - column 16; tables I, II column 1, line 5 - line 10 -----	1-20
Y	EP 1 767 571 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 28 March 2007 (2007-03-28) claims 1,2 page 7; table 1 page 4, paragraph 20 - paragraph 21 ----- -/-	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 February 2012	29/02/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mensah, Laure

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/070743

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 608 892 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 3 August 1994 (1994-08-03) cited in the application claims 1-2 page 10, line 1 - line 4 page 8; table 3 page 2, line 30 - line 41 -----	1-20
A	EP 0 647 675 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 12 April 1995 (1995-04-12) the whole document -----	2,3,6,7
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/070743

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5248722	A 28-09-1993	CA 2097464 A1 DE 69322440 D1 DE 69322440 T2 EP 0572792 A1 ES 2124270 T3 JP 6025472 A US 5248722 A			03-12-1993 21-01-1999 29-04-1999 08-12-1993 01-02-1999 01-02-1994 28-09-1993
EP 1767571	A1 28-03-2007	BR PI0603909 A EP 1767571 A1 US 2007066744 A1			14-08-2007 28-03-2007 22-03-2007
EP 0608892	A1 03-08-1994	DE 69424454 D1 DE 69424454 T2 EP 0608892 A1 ES 2148246 T3 JP 3810098 B2 JP 6279624 A US 5430088 A			21-06-2000 04-01-2001 03-08-1994 16-10-2000 16-08-2006 04-10-1994 04-07-1995
EP 0647675	A1 12-04-1995	DE 69408617 D1 DE 69408617 T2 EP 0647675 A1 JP 3286423 B2 JP 7109384 A US 5512626 A			02-04-1998 18-06-1998 12-04-1995 27-05-2002 25-04-1995 30-04-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070743

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C08L15/00 C08C19/44 C08K3/04
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C08L C08C C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 248 722 A (DETRANO MARIO N [US] ET AL) 28 septembre 1993 (1993-09-28) Polymères A+B, composition 1 et 4; colonne 15 - colonne 16; tableaux I, II colonne 1, ligne 5 - ligne 10 -----	1-20
Y	EP 1 767 571 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 28 mars 2007 (2007-03-28) revendications 1,2 page 7; tableau 1 page 4, alinéa 20 - alinéa 21 ----- -/-	1-20

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14 février 2012

29/02/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mensah, Laure

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070743

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 608 892 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 3 août 1994 (1994-08-03) cité dans la demande revendications 1-2 page 10, ligne 1 - ligne 4 page 8; tableau 3 page 2, ligne 30 - ligne 41 -----	1-20
A	EP 0 647 675 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 12 avril 1995 (1995-04-12) le document en entier -----	2,3,6,7
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070743

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5248722	A 28-09-1993	CA 2097464 A1 DE 69322440 D1 DE 69322440 T2 EP 0572792 A1 ES 2124270 T3 JP 6025472 A US 5248722 A	03-12-1993 21-01-1999 29-04-1999 08-12-1993 01-02-1999 01-02-1994 28-09-1993
EP 1767571	A1 28-03-2007	BR PI0603909 A EP 1767571 A1 US 2007066744 A1	14-08-2007 28-03-2007 22-03-2007
EP 0608892	A1 03-08-1994	DE 69424454 D1 DE 69424454 T2 EP 0608892 A1 ES 2148246 T3 JP 3810098 B2 JP 6279624 A US 5430088 A	21-06-2000 04-01-2001 03-08-1994 16-10-2000 16-08-2006 04-10-1994 04-07-1995
EP 0647675	A1 12-04-1995	DE 69408617 D1 DE 69408617 T2 EP 0647675 A1 JP 3286423 B2 JP 7109384 A US 5512626 A	02-04-1998 18-06-1998 12-04-1995 27-05-2002 25-04-1995 30-04-1996