

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.04.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.10.24 Bulletin 24/43.

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 ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

72 Inventeur(s) : JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE
François, MAMMERI Kahina, PIBRE Guillaume et
FERRAND Thomas.

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

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

54 Composition de caoutchouc.

57 L'invention concerne une composition de caoutchouc
qui comprend un élastomère diénique fortement saturé
fonctionnel, copolymère qui contient plus de 50% en mole
d'unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène et qui porte en
extrémité de chaîne un groupe fonctionnel qui contient une
fonction silanol ou alcoxysilane, un système de vulcanisa-
tion, une charge renforçante qui contient une silice et un
agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins
une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au
moins une fonction qui est un groupe hydroxyalcoxysilyle ou
un groupe dialcoxysilyle cyclique. Une telle composition
présente des propriétés à la rupture à l'état cuit améliorées.



Description

Titre de l'invention : Composition de caoutchouc

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc qui comprennent une silice et un élastomère diénique fortement saturé et qui sont notamment destinées à être utilisées dans la fabrication de pneumatique.
- [0002] Des compositions de caoutchouc renforcées d'une silice et comprenant un élastomère diénique fortement saturé sont connues des documents WO 2014114607 A1 et WO 2018224776 A1. L'élastomère diénique fortement saturé est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comme le 1,3-butadiène et a la particularité de contenir plus de 50% en mole d'unité éthylène. En raison de sa teneur élevée en éthylène et de son faible taux d'unité diénique inférieur à 50% en mole, il se distingue largement des élastomères diéniques qui sont traditionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc et qui contiennent généralement plus de 50% en mole d'unité diénique, comme les polybutadiènes, les polyisoprènes et les copolymères de 1,3-butadiène ou d'isoprène et de styrène. Il a notamment la particularité de conférer à une composition de caoutchouc un compromis différent de propriété entre la rigidité et l'hystérèse.
- [0003] Il existe toujours un besoin d'améliorer encore les propriétés à la rupture des compositions de caoutchouc renforcées d'une silice et contenant un élastomère diénique fortement saturé.
- [0004] Les inventeurs ont découvert une nouvelle composition de caoutchouc renforcée d'une silice et contenant un élastomère diénique fortement saturé et présentant des propriétés à la rupture à l'état cuit améliorées.
- [0005] Ainsi, l'invention concerne une composition de caoutchouc qui comprend :
- un élastomère diénique fortement saturé fonctionnel, copolymère qui contient des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène et qui porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel qui contient une fonction silanol ou alcoxysilane, les unités éthylène représentant plus de 50% en mole des unités de répétition constitutives du copolymère,
 - un système de vulcanisation,
 - une charge renforçante qui contient une silice,
 - et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe hydroxylalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique et répondant à la formule (1)
- $$(A)_p(B)_q \quad (1)$$
- dans laquelle A et B représentent respectivement un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2) et un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)

- [0008] L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).
- [0009] 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.
- [0010] Dans la présente invention, on entend par pneumatique (en anglais « tyre ») un bandage pneumatique ou non pneumatique. Un bandage pneumatique comporte usuellement deux bourrelets destinés à entrer en contact avec une jante, un sommet composé d'au moins une armature de sommet et une bande de roulement, deux flancs, le pneumatique étant renforcé par une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets. Un bandage non-pneumatique, quant à lui, comporte usuellement une base, conçue par exemple pour le montage sur une jante rigide, une armature de sommet, assurant la liaison avec une bande de roulement et une structure déformable, tels que des rayons, nervures ou alvéoles, cette structure étant disposée entre la base et le sommet. De tels bandages non-pneumatiques ne comprennent pas nécessairement de flanc. Des bandages non-pneumatiques sont décrits par exemples dans les documents WO 03/018332 et FR2898077. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le pneumatique selon l'invention est préférentiellement un bandage pneumatique.
- [0011] Sauf indication contraire, les taux des unités dans un polymère sont exprimés en pourcentage molaire par rapport à la totalité des unités de répétition constitutives (en anglais « constitutional repeating unit », également désignée sous l'abréviation CRU par IUPAC), du polymère.
- [0012] L'élastomère utile aux besoins de l'invention est un copolymère, de préférence statistique, qui comprend des unités éthylène résultant de la polymérisation d'éthylène et des unités d'un 1,3-diène résultant de la polymérisation d'un 1,3-diène.
- [0013] 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. De manière également connue, l'expression « unité d'un 1,3-diène » ou « unité diénique » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas de l'isoprène par exemple. Les unités d'un 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ayant 4 à 12 atomes de carbone, tels que le 1,3-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, un aryl-1,3-butadiène. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes dont un est le

1,3-butadiène. De manière plus préférentielle, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.

[0014] L'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel est un copolymère riche en unité éthylène, puisque les unités éthylène représentent plus de 50% en mole des unités de répétition constitutives du copolymère.

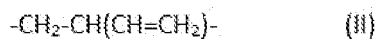
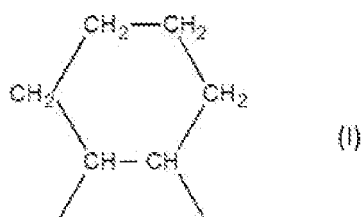
[0015] De préférence, le copolymère comprend au moins 60% molaire d'unité éthylène, préférentiellement au moins 65% molaire d'unité éthylène.

[0016] De préférence, le copolymère comprend au plus 85% molaire d'unité éthylène. De manière plus préférentielle, il comprend au plus 80% molaire d'unité éthylène.

[0017] Selon un mode de réalisation avantageux, le copolymère comprend de 60% à 85% molaire d'unité éthylène. Plus avantageusement, le copolymère comprend de 60% à 80% molaire d'unité éthylène.

[0018] Selon un autre mode de réalisation avantageux, le copolymère comprend de 65% à 85% molaire d'unité éthylène. Plus avantageusement, le copolymère comprend de 65% à 80% molaire d'unité éthylène.

[0019] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le copolymère contient des unités de formule (I) ou des unités de formule (II).



[0020] La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I) dans le copolymère peut résulter d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne polymère au cours de sa croissance. Lorsque le copolymère comprend des unités de formule (I) ou des unités de formule (II), les pourcentages molaires des unités de formule (I) et des unités de formule (II) dans le copolymère, respectivement o et p, satisfont de préférence à l'équation suivante (eq. 1) ou à l'équation (eq. 2), o et p étant calculés sur la base de la totalité des unités de répétition constitutives du copolymère.

$$0 < o+p \leq 30 \text{ (eq. 1)}$$

$$0 < o+p < 25 \text{ (eq. 2)}$$

[0021] De préférence, le copolymère comprend des unités de formule (I) selon un taux molaire supérieur à 0% et inférieur à 15%, plus préférentiellement inférieur à 10% molaire, pourcentage molaire calculé sur la base de la totalité des unités de répétition constitutives du copolymère. Ces plages préférentielles de taux molaire des unités de

formule (I) peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

[0022] De préférence, l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.

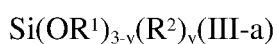
[0023] De manière plus préférentielle, l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, lequel copolymère contient des unités de formule (I) ou des unités de formule (II), notamment selon les teneurs indiquées précédemment.

[0024] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le copolymère est préférentiellement un copolymère statistique.

[0025] L'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel a aussi pour autre caractéristique d'être un copolymère qui porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel qui contient une fonction silanol ou alcoxysilane.

[0026] De préférence, l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane du groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère est attaché directement à l'unité terminale du copolymère, ce qui revient à dire que l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane du groupe fonctionnel est lié par une liaison covalente à un atome de carbone de l'unité terminale du copolymère. L'unité terminale à laquelle est directement attaché l'atome de silicium est de préférence constituée d'un méthylène lié à une unité éthylène ou à une unité 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I), l'atome Si étant lié au méthylène. Par unité terminale, on entend la dernière unité insérée dans la chaîne copolymère par copolymérisation, unité qui est précédée de l'unité pénultième, elle-même précédée de l'unité antépénultième.

[0027] Selon une première variante de ce mode, le groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère est de formule (III-a)



les symboles R^1 , identiques ou différents, représentant un alkyle,

les symboles R^2 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine tertiaire,

y étant un nombre entier allant de 0 à 2.

[0028] Selon une deuxième variante de ce mode, le groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère est de formule (III-b)



les symboles R^2 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine tertiaire.

[0029] Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles R^2 dans les formules

(III-a) et (III-b), on peut citer les alkyles, notamment ceux ayant 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement méthyle ou éthyle, plus préférentiellement méthyle.

- [0030] Parmi les chaînes hydrocarbonées substituées par une fonction amine tertiaire représentée par les symboles R^2 dans les formules (III-a) et (III-b), on peut citer les chaînes alcanediyles, notamment celles comportant au plus 6 atomes de carbone, tout particulièrement le groupe 1,3-propanediyle, le groupe alcanediyle portant la fonction amine tertiaire, autrement dit, une valence de la chaîne alcanediyle pour la fonction amine tertiaire, l'autre valence pour l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane.
- [0031] De préférence, les symboles R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone ou une chaîne alcanediyle ayant au plus 6 atomes de carbone et substituée par une fonction amine tertiaire dans les formules (III-a) et (III-b).
- [0032] Dans la formule (III-a), les symboles R^1 sont préférentiellement un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone, plus préférentiellement méthyle ou éthyle, encore plus préférentiellement méthyle. Si 3-y est supérieur à 1, les symboles R^1 sont avantageusement identiques, en particulier méthyle ou éthyle, plus particulièrement méthyle.
- [0033] A titre de groupe fonctionnel de formule (III-a), on peut citer les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, diéthoxyméthylsilyle, diéthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, méthoxydiméthylsilyle, méthoxydiéthylsilyle, éthoxydiméthylsilyle, éthoxydiéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxy-éthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyl-éthoxyéthylsilyle.
- [0034] A titre de groupe fonctionnel de formule (III-b), on peut aussi citer la forme silanol des groupes fonctionnels précédemment cités qui contiennent une et une seule (*en anglais* « one ») fonction éthoxy ou méthoxy, la forme silanol pouvant être obtenue par hydrolyse de la fonction éthoxy ou méthoxy. A ce titre conviennent les groupes diméthylsilanol, diéthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthylsilanol.
- [0035] Dans la formule (III-a), f est préférentiellement égal à 1. Pour cette variante préférentielle, conviennent tout particulièrement les groupes pour lesquels R^1 est un méthyle ou un éthyle, comme par exemple les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, diéthoxyméthylsilyle, diéthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle. Plus préférentiellement dans la formule

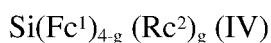
(III-a), f vaut 1 et R¹ est méthyle. Pour cette variante plus préférentielle, conviennent tout particulièrement les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle.

[0036] Le copolymère, qui porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel qui contient une fonction silanol ou alcoxysilane, peut être préparé par le procédé décrit dans la demande de brevet déposée sous le numéro PCT/FR2018/051305 ou dans la demande de brevet déposée sous le numéro PCT/FR2018/051306, lequel procédé comprend les étapes (a) et (b), et le cas échéant l'étape (c) suivantes :

- (a) la copolymérisation d'un mélange monomère en présence d'un système catalytique comprenant un organomagnésien et un métallocène,
- (b) la réaction d'un agent de fonctionnalisation avec le polymère obtenu à l'étape a),
- (c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

[0037] L'étape a) est la préparation d'une chaîne copolymère qui contient des unités du 1,3-diène et de l'éthylène. La chaîne copolymère peut être obtenue 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, elle peut être préparée par copolymérisation d'un mélange monomère qui contient le 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, et l'éthylène, en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène. On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes, lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les documents EP 1 092 731, WO 2004035639, WO 2007054223 et WO 2007054224 au nom de la Demanderesse. Le copolymère, y compris lorsqu'il est statistique, peut être préparé aussi par un procédé utilisant un système catalytique de type préformé comme ceux décrits dans les documents WO 2017093654 A1, WO 2018020122 A1 et WO 2018020123 A1.

[0038] Lorsque les chaînes copolymères ont la microstructure ou la macrostructure souhaitée, il est procédé à l'étape b) pour modifier l'extrémité de chaîne du copolymère à l'issue de l'étape a). L'agent de fonctionnalisation est un composé de formule (IV),



les symboles Fc¹, identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome d'halogène,

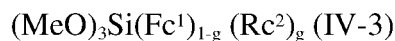
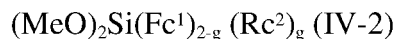
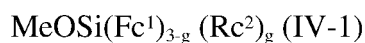
les symboles Rc², identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine tertiaire,

g étant un nombre entier allant de 0 à 2.

[0039] Lorsque le symbole Fc¹ représente un groupe alcoxy, le groupe alcoxy est de préférence méthoxy ou éthoxy. Lorsque le symbole Fc¹ représente un atome

d'halogène, l'atome d'halogène est de préférence le chlore.

[0040] L'agent de fonctionnalisation peut être de formule (IV-1), de formule (IV-2), de formule (IV-3) ou de formule (IV-4),



dans lesquelles les symboles Fc^1 et Rc^2 étant tels que définis dans la formule (IV)

pour la formule (IV-1) et (IV-2), g étant un nombre entier allant de 0 à 2,

pour la formule (IV-3), g étant un nombre entier allant de 0 à 1.

[0041] Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles Rc^2 dans les formules (III), (IV-1), (IV-2), (IV-3) et (IV-4), on peut citer les alkyles, de préférence les alkyles ayant au plus 6 atomes de carbone, de manière plus préférentielle méthyle ou éthyle, mieux méthyle.

[0042] Parmi les chaînes hydrocarbonées substituées par une fonction chimique Fc^2 qui sont représentées par les symboles Rc^2 dans les formules (IV), (IV-1), (IV-2), (IV-3) et (IV-4), on peut citer les chaînes alcanediyles, de préférence celles comportant au plus 6 atomes de carbone, de manière plus préférentielle le groupe 1,3-propanediyle, le groupe alcanediyle portant une fonction amine tertiaire, autrement dit une valence de la chaîne alcanediyle pour la fonction amine tertiaire, l'autre valence pour l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane.

[0043] g est de préférence différent de 0, ce qui implique que l'agent de fonctionnalisation comprend au moins une liaison Si-Rc^2 .

[0044] A titre d'agent de fonctionnalisation, on peut citer les composés diméthoxydiméthylsilane, diéthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, diéthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diéthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diéthoxysilane, triméthoxyméthylsilane, triéthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, triéthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, de préférence diméthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diméthoxysilane, triméthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, de manière plus préférentielle triméthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0045] L'agent de fonctionnalisation est ajouté typiquement au milieu de polymérisation

résultant de l'étape a). Il est typiquement ajouté au milieu de polymérisation à un taux de conversion des monomères choisi par l'homme du métier selon la macrostructure et la microstructure souhaitées du copolymère. L'étape a) étant conduite généralement sous pression d'éthylène, un dégazage du réacteur de polymérisation peut être réalisé avant l'ajout de l'agent de fonctionnalisation. L'agent de fonctionnalisation est ajouté dans des conditions inertes et anhydres au milieu de polymérisation, maintenu à la température de polymérisation. Il est typiquement utilisé de 0,25 à 10 moles d'agent de fonctionnalisation pour 1 mole de co-catalyseur, de préférence de 2 à 4 moles d'agent de fonctionnalisation pour 1 mole de co-catalyseur.

- [0046] L'agent de fonctionnalisation est mis en contact avec le milieu de polymérisation pendant un temps suffisant pour permettre la réaction de fonctionnalisation. Ce temps de contact est choisi judicieusement par l'homme du métier en fonction de la concentration du milieu réactionnel et de la température du milieu réactionnel. Typiquement, la réaction de fonctionnalisation est conduite sous agitation, à une température allant de 17 à 80°C, pendant 0,01 à 24 heures.
- [0047] Une fois fonctionnalisé, le copolymère peut être récupéré, notamment en l'isolant du milieu réactionnel. Les techniques pour séparer l'élastomère du milieu réactionnel sont bien connues de l'homme du métier et choisies par l'homme du métier selon la quantité de copolymère à séparer, sa macrostructure et les outils mis à dispositions de l'homme du métier. Peuvent être cités par exemple les techniques de coagulation du copolymère dans un solvant tel que le méthanol, les techniques d'évaporation du solvant du milieu réactionnel et des monomères résiduels, par exemple sous pression réduite.
- [0048] Lorsque l'agent de fonctionnalisation est de formule (IV), (IV-1) ou (IV-2) et g est égal à 2, l'étape b) peut être suivie d'une réaction d'hydrolyse pour former un copolymère portant en extrémité de chaîne une fonction silanol. L'hydrolyse peut être conduite par une étape de stripping de la solution contenant le copolymère à l'issue de l'étape b), de manière connue par l'homme du métier.
- [0049] L'étape c) est une étape optionnelle selon que l'on souhaite hydrolyser ou non la fonction alcoxysilane du groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère en fonction silanol. Préférentiellement, l'étape c) est conduite avant de séparer le copolymère du milieu réactionnel à l'issue de l'étape b) ou bien simultanément à cette étape de séparation.
- [0050] La composition de caoutchouc peut contenir en plus de l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel un deuxième élastomère diénique. On entend par élastomère diénique un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Le deuxième élastomère peut être choisi

dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et leur mélange. On appelle un élastomère fortement insaturé un élastomère qui contient plus de 50% en mole d'unité diénique.

- [0051] De préférence, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel dans la composition de caoutchouc est d'au moins 50 parties en poids pour cent parties d'élastomère de la composition de caoutchouc (pce). De manière plus préférentielle, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel dans la composition de caoutchouc varie dans un domaine allant de 80 à 100 pce. De manière encore plus préférentielle, il varie dans un domaine allant de 90 à 100 pce. Il est avantageusement de 100 pce. L'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel peut être un seul élastomère diénique fortement saturé fonctionnel ou bien un mélange de plusieurs élastomères diéniques fortement saturés fonctionnels qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures. Dans le cas où la composition de caoutchouc contient plusieurs élastomères diéniques fortement saturés fonctionnels qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures, le taux de l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel dans la composition de caoutchouc se rapporte au mélange d'élastomères diéniques fortement saturés fonctionnels.
- [0052] La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g. 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/po : 0.05 à 0.17]. 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.
- [0053] On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS com-

merciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil ® 5000GR », « Ultrasil ® 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil ® 1085GR », « Zeosil® 1115 MP », « Zeosil® 1165MP », « Zeosil® Premium 200MP », « Zeosil® HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil ® VN2GR », « Ultrasil ® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

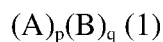
[0054] La charge renforçante peut comprendre tout type de charge dite renforçante autre que la silice, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple un noir de carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Lorsque le noir de carbone est utilisé dans la composition de caoutchouc, il l'est de préférence à un taux inférieur ou égal à 10 pce (par exemple le taux de noir de carbone peut être compris dans un domaine allant de 1 à 10 pce). Avantageusement, le taux de noir de carbone dans la composition de caoutchouc est inférieur ou égal à 5 pce. Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noir) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la silice.

[0055] 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.

[0056] Le taux total de charge renforçante peut varier dans un large domaine, par exemple de 30 pce à 150 pce. Selon un premier mode de réalisation, le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de 30 pce à 60 pce. Selon un deuxième mode de réalisation, le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de plus de 60 pce à 150 pce. Le premier mode de réalisation est préféré au deuxième mode de réalisation pour un usage de la composition de caoutchouc dans une bande de roulement ayant une très faible résistance au roulement. L'une quelconque de ces plages de taux total de charge renforçante peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation

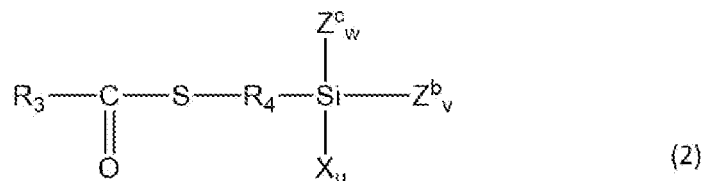
de l'invention.

[0057] Pour coupler la silice à l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel, on utilise un agent de couplage (ou agent de liaison), un silane, au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice et l'élastomère diénique. La composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend à titre d'agent de couplage un silane organofonctionnel ayant au moins un motif mercaptosilane bloqué, au moins un motif mercaptosilane et au moins une fonction qui est un groupe hydroxyalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique. Le silane organofonctionnel répond à la formule (1) suivante :

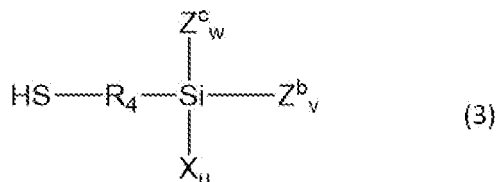


dans laquelle

- A est un symbole représentant un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2)



- B est un symbole représentant un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)



[0058] Dans la formule (2), R₃ est choisi parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₈, linéaire ou ramifié, un alcényle en C₂-C₁₈, linéaire ou ramifié,

Dans les formules (2) et (3), chaque R₄ est indépendamment choisi parmi les groupes divalents hydrocarbonés saturés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, chaque Z^b qui forme une structure de pontage entre un atome de silicium d'un motif et un atome de silicium d'un autre motif, ces motifs pouvant être identiques ou différents, est choisi indépendamment parmi (–O–)_{0,5} et [–O(R⁰CR⁰)_fO–]_{0,5} avec les symboles R⁰, identiques ou différents, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₃ et f étant un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15, chaque Z^c qui forme une structure cyclique avec l'atome de silicium d'un motif est un groupe de formule [–O(R⁰CR⁰)_fO–]_{0,5} avec R⁰ et f tels que définis précédemment, chaque X est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C₁-C₆, un groupe alcoxyle en C₁-C₆ et un groupe de formule HO(R⁰CR⁰)_fO– avec R⁰ et

- f tels que définis précédemment, avec $u+v+2w=3$, u étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3, v étant un nombre égal à 1, 2 ou 3 et w étant un nombre égal à 0 ou 1.
- [0059] p est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20, q est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20.
- [0060] Par « silane organofonctionnel », on entend au sens de la présente invention un silane ou un mélange de silanes ayant pour caractéristique de posséder au moins une fonction thiol bloquée, c'est-à-dire protégée, une fonction thiol, c'est-à-dire non protégée, et au moins une fonction qui est un groupe hydroxylalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique.
- [0061] Par « motif mercaptosilane », on entend un motif qui contient au moins un atome de silicium et une fonction thiol ($-SH$) liée à un atome de carbone.
- [0062] Par « motif mercaptosilane bloqué », on entend un motif qui contient au moins un atome de silicium et au moins une fonction thiol bloquée. Une fonction thiol bloquée peut par exemple être un groupe thioester $-S-(CO) R$.
- [0063] Dans le composé de formule (1), l'enchaînement des motifs de répétition mercaptosilane bloqué (A) et des motifs de répétition mercaptosilane (B) est indifférent. En particulier cet enchaînement peut être alterné (par exemple A-B-A-B-A-B), par bloc (par exemple A-A-A-B-B-B) ou statistique, c'est-à-dire que la distribution séquentielle desdits motifs (A) et (B) obéit à des lois statistiques connues.
- [0064] Par groupe hydroxylalcoxy utilisée dans la dénomination hydroxylalcoxysilyle, on entend un groupe monovalent de formule $HO(R^0CR^0)_fO-$ qui substitue l'atome de silicium, R^0 et f étant tels que définis précédemment.
- [0065] Par groupe dialcoxysilyle cyclique, on entend un groupe dans lequel un atome de silicium est lié à deux atomes d'oxygène liés chacun à un atome de carbone distinct d'un même groupe alkylène.
- [0066] Par « structure de pontage », on entend une structure chimique faite de liaison(s) covalente(s) permettant de lier entre eux deux motifs de répétition, ces motifs de répétition pouvant être identiques ou différents.
- [0067] La dénomination en C_n-C_m qualifiant un groupe fait référence au nombre d'atomes de carbone constitutifs du groupe qui contient n à m atomes de carbone, n et m étant des nombres entiers avec m supérieur à n.
- [0068] De préférence, R_3 dans la formule (2) est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les alkyles en C_1-C_{10} et les alcényles en C_2-C_{10} . De manière plus préférentielle, R_3 dans la formule (2) est un alkyle en C_6-C_8 linéaire. De manière encore plus préférentielle, le symbole R_3 dans la formule (2) est heptyle ($C_7H_{15}-$).
- [0069] De préférence, chaque R_4 dans les formules (2) et (3) est indépendamment un alkylène en C_1-C_4 linéaire. Plus préférentiellement, chaque R_4 est propylène.
- [0070] De préférence, chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment

dans le groupe constitué par les motifs de formule $(-O-)_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$. Plus préférentiellement, Z^b dans les formules (2) et (3) est de formule $(-O-)_{0,5}$ ou de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.

- [0071] De préférence, chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$. Plus préférentiellement, chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.
- [0072] De préférence, chaque X dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy, méthyle, éthyle, 3-hydroxypropoxy, 3-hydroxy-2-méthylpropoxy et 4-hydroxybut-1-oxy. Plus préférentiellement, chaque X dans les formules (2) et (3) est identique et est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy.
- [0073] Très avantageusement, dans les formules (2) et (3), R_3 est heptyle ($C_7H_{15}-$), chaque R_4 est propylène, chaque Z^b est de formule $(-O-)_{0,5}$ ou $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$, chaque Z^c est de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$, chaque X est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy, avec $u+v+2w=3$, u étant 0, 1, 2 ou 3, v étant 1, 2 ou 3 et w étant 0 ou 1.
- [0074] Les notations $(-O-)_{0,5}$ et $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ se rapportent à la moitié d'une liaison de siloxane et à la moitié d'un groupe dialcoxy de pontage respectivement. Ces notations sont utilisées conjointement avec un atome de silicium des motifs de répétition de l'oligomère. Elles désignent la moitié d'un atome d'oxygène, à savoir la moitié de l'atome d'oxygène qui est lié à l'atome de silicium d'un motif de répétition ou la moitié d'un groupe dialcoxy, à savoir la moitié de l'atome du groupe dialcoxy qui est lié à l'atome de silicium d'un motif de répétition; étant entendu que l'autre moitié de l'atome d'oxygène ou du groupe dialcoxy respectivement se trouve lié à un autre atome de silicium d'un autre motif de répétition de la structure de l'oligomère; les motifs de répétition pouvant être identiques ou différents. Ainsi, $(-O-)_{0,5}$ forme une liaison siloxane entre deux atomes de silicium appartenant chacun à un motif de répétition. $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ peut former soit une structure de pontage (cette structure intermoléculaire étant représenté par Z^b) entre deux atomes de silicium appartenant chacun à un motif de répétition, soit une structure cyclique (cette structure intramoléculaire étant représentée par Z^c), les deux atomes d'oxygène de $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ étant liés à l'atome de silicium du motif. L'homme du métier comprendra que dans le composé de formule (1), les structures de pontages peuvent être identiques ou différentes entre les motifs de répétition. Par exemple, les structures de pontage peuvent être de type $-Si-O(R^0CR^0)_fO-Si-$ ou bien un mélange de structure de pontage de type $-Si-O(R^0CR^0)_fO-Si-$ et de type $-Si-O-Si-$.

- [0075] Préférentiellement, le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 20 à 80 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 80 à 20%. Plus préférentiellement le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 40 à 60 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 60 à 40%. Encore plus préférentiellement, le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués allant de 50 à 55 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes allant de 50 à 45%. Le pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués et celui des motifs mercaptosilanes du silane organofonctionnel sont calculés par rapport au nombre total de motifs thiols, qu'ils soient bloqués ou non, dans le silane organofonctionnel et ils peuvent être déterminés par toute méthode bien connue de l'homme du métier, telle que par exemple l'analyse ^1H RMN.
- [0076] L'agent de couplage, le silane organofonctionnel, peut être obtenu à partir d'un procédé de synthèse comprenant au moins une étape (a) de réaction de trans-estérification d'un composé diol de formule (9) avec au moins un composé mercaptosilane bloqué de formule (10) et avec au moins un composé mercaptosilane de formule (11) :
- $$\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH} \quad (9)$$
- $$(\text{RO})_3\text{SiR}_4\text{SC}(=\text{O})\text{R}_3 \quad (10)$$
- $$(\text{RO})_3\text{SiR}_4\text{SH} \quad (11)$$
- R^0 et f étant tels que définis précédemment, à savoir R^0 , identique ou différent, représentant un atome d'hydrogène, un méthyle, un éthyle ou un propyle et f un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15,
- R , identique ou différent, représentant un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire,
- R_3 et R_4 étant tels que définis précédemment, à savoir R_4 représentant un groupe divalent hydrocarboné saturé en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifié, R_3 représentant un atome d'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié, ou un alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié.
- [0077] La réaction de trans-estérification est une réaction bien connue de l'homme du métier et peut être réalisée en présence d'un catalyseur de trans-estérification, comme par exemple, des acides forts.
- [0078] Préférentiellement, dans le procédé décrit ci-dessus, le composé diol de formule (9) est choisi parmi $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$. Plus préférentiellement, dans le procédé décrit ci-dessus, le composé diol de formule (4) est $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.
- [0079] Préférentiellement, les composés de formule (10) et (11) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels le groupe R est choisi parmi

méthyle, éthyle, propyle, iso-propyle, n-butyle, iso-butyle

- [0080] Préférentiellement, les composés de formule (10) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 représente un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 - C_{10} , linéaire ou ramifié, ou un alcényle en C_2 - C_{10} , linéaire ou ramifié. Plus préférentiellement, les composés de formule (10) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 est un alkyle en C_6 - C_8 linéaire. Plus préférentiellement encore, les composés de formule (10) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 est heptyle (C_7H_{15} -).
- [0081] De préférence, les composés de formule (10) et (11) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels chaque R_4 est indépendamment un groupe hydrocarboné divalent choisi dans le groupe constitué par les alkylènes en C_1 - C_4 linéaire. Plus préférentiellement, les composés de formule (10) et (11) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels chaque R_4 est propylène.
- [0082] Préférentiellement, les composés de formule (10) et (11) utilisés dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sont ceux dans lesquels R_3 est heptyle, R_4 est propylène, R , identique ou différent (de préférence identique), est choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle et le composé de formule (9) utilisé dans la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus est $HOCH_2CH(CH_3)CH_2OH$.
- [0083] Des mélanges de composés de formule (10) et des mélanges de composés de formule (11) peuvent être utilisés pour synthétiser l'agent de couplage, le silane organo-fonctionnel.
- [0084] Le procédé de synthèse de l'agent de couplage peut comprendre, en outre :
- au moins une étape de traitement (b) des produits obtenus à l'étape (a) pour convertir une partie des fonctions thiols bloquées, si présentes dans les produits obtenus à l'étape (a), en des fonctions thiols ($-SH$) et/ou
 - au moins une étape de traitement (c) des produits obtenus à l'étape (a) pour convertir une partie des fonctions thiols, si présents dans les produits obtenus à l'étape (a), en des fonctions thiols bloquées et/ou
 - au moins une étape (d) d'hydrolyse partielle des produits obtenus à l'étape (a), des produits obtenus à l'étape (b) si cette étape est mise en œuvre dans le procédé et des produits obtenus à l'étape (c) si cette étape est mise en œuvre dans le procédé.
- [0085] L'étape de traitement (b) peut, par exemple, être une étape au cours de laquelle on utilise une base forte, par exemple, $NaOEt$, pour convertir les fonctions thiols bloquées portées par les produits obtenus à l'étape (a) en des fonctions thiols. L'étape de traitement (c) peut, par exemple, être une étape d'estérification des fonctions thiols des produits obtenus à l'étape (a) à l'aide d'un acide carboxylique (notamment $C_7H_{15}COOH$) ou d'un chlorure d'acyle (notamment $C_7H_{15}COCl$) pour les convertir en

fonctions thiols bloquées. L'étape (d) d'hydrolyse partielle peut avoir lieu lorsqu'il y a un excès d'eau par rapport aux produits et réactifs utilisés au cours des étapes (a), et éventuellement des étapes (b) et (c) si présentes. L'étape d'hydrolyse partielle permet d'obtenir les composés décrits ci-dessus dans lesquels Z^b représente $(-O-)_0,5$ ou OH.

[0086] L'homme du métier pourra se référer notamment au document WO2007/098120 A2 qui décrit le procédé d'obtention de l'agent de couplage silane organofonctionnel.

[0087] L'agent de couplage organofonctionnel peut être obtenu sous la forme d'un mélange résultant de la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus et peut être utilisé dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention sous la forme de ce mélange. Le mélange contient non seulement l'agent de couplage organofonctionnel, mais aussi d'autres silanes choisis parmi l'un quelconque des composés suivants et leurs mélanges :

- un composé de formule (2') qui dérive de la formule (2), la formule (2') se différenciant de la formule (2) en ce que Z^b_v est remplacé par Z^a_t , Z^a ayant la même définition que le groupe X de la formule (2), t étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 avec $u+t+2w=3$ et u et w ayant la même définition que dans la formule (2),
- un composé de formule (3') qui dérive de la formule (3), la formule (3') se différenciant de la formule (3) en ce que Z^b_v est remplacé par Z^a_t , Z^a ayant la même définition que le groupe X de la formule (3), t étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 avec $u+t+2w=3$ et u et w ayant la même définition que dans la formule (3),
- un dimère constitué de deux motifs mercaptosilane bloqué de formule (2),
- un dimère constitué de deux motifs mercaptosilane de formule (3),
- un dimère constitué d'un motif de mercaptosilane bloqué (2) et d'un motif mercaptosilane de formule (3)
- un oligomère constitué de motifs mercaptosilane bloqué de formule (2),
- un oligomère constitué de motifs mercaptosilane de formule (3).

[0088] L'agent de couplage silane organofonctionnel est par exemple disponible commercialement auprès de Momentive. Inc sous la référence commerciale « NXT-Z », en particulier « NXT-Z45 ».

[0089] Dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention, le taux de l'agent de couplage silane organofonctionnel est ajusté par l'homme du métier selon la surface spécifique de la silice utilisée dans la composition de caoutchouc et selon le taux de silice dans la composition de caoutchouc. Il varie préférentiellement de 1 à 15 pce, plus préférentiellement de 1.5 à 10 pce, encore plus préférentiellement de 2 à 5 pce.

[0090] La composition de caoutchouc conforme à l'invention a pour autre caractéristique essentielle de contenir un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système de réticulation à base de soufre. Le soufre est typiquement apporté sous forme de soufre moléculaire ou d'un agent donneur de soufre, de préférence sous forme moléculaire. Le

soufre sous forme moléculaire est aussi désigné sous l'appellation de soufre moléculaire. On entend par donneur de soufre tout composé qui libère des atomes de soufre, combinés ou pas sous la forme d'une chaîne polysulfure, aptes à s'insérer dans les chaînes polysulfures formés au cours de la vulcanisation et pontant les chaînes élastomères. Au système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0.5 et 4 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0.5 et 5 pce. Ces taux préférentiels peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

[0091] On peut utiliser comme accélérateur de vulcanisation (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 sulfénamides pour ce qui est des accélérateurs primaires, du type thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates pour ce qui est des accélérateurs secondaires. A titre d'exemples d'accélérateurs primaires, on peut citer notamment les composés sulfénamides tels que la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), la N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), la N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), et les mélanges de ces composés. L'accélérateur primaire est préférentiellement une sulfénamide, plus préférentiellement la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide. A titre d'exemple d'accélérateurs secondaires, on peut citer notamment les disulfures de thiurame tels que le disulfure de tétraéthylthiurame, le disulfure de tétrabutylthiurame ("TBTD"), le disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBZTD") et les mélanges de ces composés. L'accélérateur secondaire est préférentiellement un disulfure de thiurame, plus préférentiellement le disulfure de tétrabenzylthiurame.

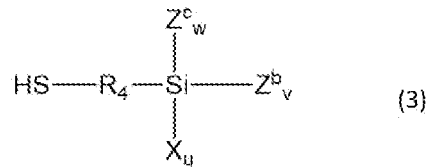
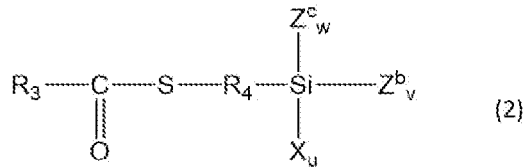
[0092] La vulcanisation est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

[0093] La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, notamment des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des plastifiants tels que des huiles ou des résines plastifiantes.

- [0094] La composition de caoutchouc, avant vulcanisation, peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le soufre ou le donneur de soufre et l'accélérateur de vulcanisation.
- [0095] A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.
- [0096] La composition de caoutchouc peut être calandree ou extrudée sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable dans un pneumatique. La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (avant réticulation ou après vulcanisation). Elle peut constituer tout ou partie d'un article semi-fini, en particulier destiné à être utilisé dans un bandage pneumatique ou non pneumatique qui comporte une bande de roulement, notamment dans la bande de roulement du bandage.
- [0097] En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 34 :
- [0098] Mode 1 : Composition de caoutchouc qui comprend :
- un élastomère diénique fortement saturé fonctionnel, copolymère qui contient des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène et qui porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel qui contient une fonction silanol ou alcoxysilane, les unités éthylène représentant plus de 50% en mole des unités de répétition constitutives du copolymère,
 - un système de vulcanisation,
 - une charge renforçante qui contient une silice,

- et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe hydroxyalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique et répondant à la formule (1) $(A)_p(B)_q$ (1)

dans laquelle A et B représentent respectivement un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2) et un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)



dans lesquelles

R_3 est choisi parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié, un alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, linéaire ou ramifié,

chaque R_4 est indépendamment choisi parmi les groupes divalents hydrocarbonés saturés en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaires ou ramifiés,

chaque Z^b qui forme une structure de pontage entre un atome de silicium d'un motif et un atome de silicium d'un autre motif, ces motifs pouvant être identiques ou différents, est choisi indépendamment parmi $(-\text{O}-)_{0,5}$ et $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-]_{0,5}$ avec les symboles R^0 , identiques ou différents, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$ et f étant un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15,

chaque Z^c qui forme une structure cyclique avec l'atome de silicium d'un motif est un groupe de formule $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-]_{0,5}$ avec R^0 et f tels que définis précédemment,

chaque X est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un groupe alcoyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ et un groupe de formule $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O}-$ avec R^0 et f tels que définis précédemment,

avec $u+v+2w=3$, u étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3, v étant un nombre égal à 1, 2 ou 3 et w étant un nombre égal à 0 ou 1,

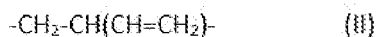
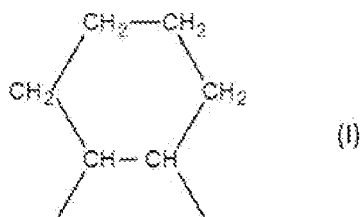
p est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20,

q est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20.

[0099] Mode 2 : Composition de caoutchouc selon le mode 1 dans laquelle les unités éthylène dans le copolymère représentent au moins 60% en mole des unités de ré-

pétition constitutives du copolymère.

- [0100] Mode 3 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 2 dans laquelle les unités éthylène dans le copolymère représentent au moins 65% en mole des unités de répétition constitutives du copolymère.
- [0101] Mode 4 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans laquelle les unités éthylène dans le copolymère représentent au plus 85% en mole des unités de répétition constitutives du copolymère.
- [0102] Mode 5 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 4 dans laquelle les unités éthylène dans le copolymère représentent au plus 80% en mole des unités de répétition constitutives du copolymère.
- [0103] Mode 6 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 5 dans laquelle l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane du groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère est attaché directement à l'unité terminale du copolymère.
- [0104] Mode 7 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans laquelle le groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère est de formule (III-a) ou (III-b)
- $$\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-y}(\text{R}^2)_y \text{ (III-a)}$$
- $$\text{Si}(\text{OH})(\text{R}^2)_2, \text{ (III-b)}$$
- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentant un alkyle,
 les symboles R^2 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine tertiaire,
 y étant un nombre entier allant de 0 à 2.
- [0105] Mode 8 : Composition de caoutchouc selon le mode 7 dans laquelle les symboles R^1 sont méthyle ou éthyle, les symboles R^2 sont méthyle ou éthyle ou 1,3-propanediyle portant une fonction amine tertiaire.
- [0106] Mode 9 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 8 dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes dont un est le 1,3-butadiène, de préférence le 1,3-butadiène.
- [0107] Mode 10 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 9 dans laquelle le copolymère contient des unités de formule (I) ou des unités de formule (II).



- [0108] Mode 11 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans laquelle le copolymère est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.
- [0109] Mode 12 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 11 dans laquelle le copolymère est un copolymère statistique.
- [0110] Mode 13 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 12 dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel est d'au moins 50 parties en poids pour cent parties d'élastomère de la composition de caoutchouc (pce).
- [0111] Mode 14 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 13 dans laquelle le taux de l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel varie dans un domaine allant de 80 à 100 pce.
- [0112] Mode 15 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 14 dans laquelle la silice représente plus de 50% en masse de la charge renforçante.
- [0113] Mode 16 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans laquelle la silice représente plus de 85% en masse de la charge renforçante.
- [0114] Mode 17 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 16 dans laquelle le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de 30 à 150 pce.
- [0115] Mode 18 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 17 dans laquelle le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de 30 pce à 60 pce.
- [0116] Mode 19 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 18 dans laquelle R₃ dans la formule (2) est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les alkyles en C₁ - C₁₀ et les alcényles en C₂-C₁₀.
- [0117] Mode 20 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 19 dans laquelle R₃ dans la formule (2) est un alkyle en C₆-C₈ linéaire, plus préférentiellement est heptyle.
- [0118] Mode 21 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 20 dans laquelle chaque R₄ dans les formules (2) et (3) est indépendamment un alkylène en C₁ - C₄ linéaire.

- [0119] Mode 22 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 21 dans laquelle chaque R_4 dans les formules (2) et (3) est propylène.
- [0120] Mode 23 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 22 dans laquelle chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $(-O-)_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.
- [0121] Mode 24 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 23 dans laquelle chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est de formule $(-O-)_{0,5}$ ou $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.
- [0122] Mode 25 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 24 dans laquelle chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.
- [0123] Mode 26 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 25 dans laquelle chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.
- [0124] Mode 27 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 26 dans laquelle chaque X dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy, méthyle, éthyle, 3-hydroxypropoxy, 3-hydroxy-2-méthylpropoxy et 4-hydroxybut-1-oxy.
- [0125] Mode 28 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 27 dans laquelle chaque X dans les formules (2) et (3) est identique et est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy.
- [0126] Mode 29 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 28 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 20 à 80 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 80 à 20%.
- [0127] Mode 30 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 29 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 40 à 60 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 60 à 40%.
- [0128] Mode 31 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 30 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués allant de 50 à 55 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes allant de 50 à 45%.
- [0129] Mode 32 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 31 dans laquelle le taux de l'agent de couplage silane organofonctionnel varie de 1 à 15 pce.
- [0130] Mode 33 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 1 à 32 dans

laquelle le taux de l'agent de couplage silane organofonctionnel varie de 1.5 à 10 pce, préférentiellement de 2 à 5 pce.

[0131] Mode 34 : Pneumatique qui comporte une bande de roulement, lequel pneumatique comprend une composition de caoutchouc définie à l'un quelconque des modes 1 à 33, préférentiellement dans sa bande de roulement.

[0132] 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

[0133] Propriétés à la rupture :

Les essais de traction permettent de déterminer les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988, avec une éprouvette de type H2, la vitesse de traction étant de 500 mm/min. Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ selon la norme NF T 46-002.

Les résultats sont exprimés en base 100 par rapport à un témoin. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une grandeur mesurée supérieure à celle du témoin.

[0134] Analyse des élastomères fonctionnels par analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Les copolymères de l'éthylène et du 1,3-butadiène peuvent être caractérisés par spectrométrie RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si . Les spectres RMN sont enregistrés sur un Spectromètre Brüker Avance III 500 MHz équipé d'une cryo-sonde « large bande » BBIZ-grad 5 mm. L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 à 256 accumulations sont réalisées. L'expérience RMN ^{13}C quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° avec un découplage proton et un délai de répétition de 10 secondes entre chaque acquisition. 1024 à 10240 accumulations sont réalisées. Les expériences bidimensionnelles $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ sont utilisées dans le but de déterminer la structure des polymères fonctionnels. La détermination de la microstructure des copolymères est définie dans la littérature, selon l'article de Llauro *et al.*, *Macromolecules* **2001**, 34, 6304-6311.

[0135] La structure chimique finale de chaque polymère fonctionnel est identifiée par RMN (^1H et ^{29}Si). La microstructure des élastomères est déterminée par analyse RMN ^1H , suppléée par l'analyse RMN ^{13}C lorsque la résolution des spectres RMN du ^1H ne permet pas l'attribution et la quantification de toutes les espèces.

Les mesures de RMN sont réalisées à 25°C dans le CDCl_3 .

[0136] Température de transition vitreuse des polymères :

La température de transition vitreuse (T_g) et la largeur de transition vitreuse ΔT_g sont mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon la norme ASTM D3418 (1999).

[0137] Viscosité Mooney :

La viscosité Mooney est mesurée à l'aide d'un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme ASTM D1646 (1999). La mesure se fait selon le principe suivant : l'échantillon analysé à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulé (mis en forme) dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée (100°C). Après 1 minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La viscosité Mooney (ML) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0.83 Newton.mètre).

[0138] Préparation d'un élastomère diénique fortement saturé fonctionnel, E1 :

Tous les réactifs sont obtenus commercialement excepté le métallocène [$\{Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)\}$] qui est préparé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO 2007054224.

Le butyloctylmagnésium (BOMAG) (20% dans l'heptane, à 0,88 mol L⁻¹) provient de Chemtura et est stocké dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte. L'éthylène, de qualité N35, provient de la société Air Liquide et est utilisé sans purification préalable. Le 1,3-butadiène est purifié sur gardes d'alumine. Le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyltriméthoxysilane est obtenu chez ABCR et est utilisé sans purification préalable.

Le solvant méthylcyclohexane (MCH) provenant de chez BioSolve est séché et purifié sur colonne d'alumine dans une fontaine à solvant provenant de chez mBraun et utilisé en atmosphère inerte. Le méthanol (99%, classe 3, grade II) provient de la société Laurylas, le C₆D₆ (99,6% atom D) de chez Aldrich et est stocké à froid. Toutes les réactions sont effectuées en atmosphère inerte.

[0139] L'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel E1 est un copolymère préparé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur en acier inoxydable de 90 L est introduit 64 L de MCH et une solution de BOMAG (23 mmol) dans le méthylcyclohexane (0,01 mol/L). Le réacteur est chauffé à 80°C et les monomères sont ajoutés selon un débit contrôlé afin de maintenir constant la composition du mélange monomère dans le milieu de polymérisation. Le débit d'éthylène est fixé à 40 g/min et le butadiène est injecté indépendamment et le débit est asservi au débit de l'éthylène selon le ratio massique butadiène/éthylène égal à 0.55. Lorsque le réacteur atteint la pression de 8 bars, du système catalytique (6,25 mmol de Nd) préformé à une concentration de 0,007 mol/L préparé selon le protocole décrit dans la demande WO 2017093654 A1 est introduit

dans le milieu de polymérisation. Il est procédé à la réaction de terminaison des chaînes par une réaction de fonctionnalisation décrite selon le mode opératoire de fonctionnalisation lorsque 5 à 6 Kg de polymère sont formés : le polymère est récupéré après une étape de stripping. Le polymère est ensuite séché sur une machine à vis sans fin équipée d'une monovis à 150°C.

[0140] Mode opératoire de fonctionnalisation :

Lorsque la conversion en monomères souhaitée est atteinte (5 à 6 Kg de polymère), le contenu du réacteur est dégazé, l'agent de fonctionnalisation, le N,N diméthylaminopropyl-méthyldiméthoxysilane, est introduit dans le milieu de polymérisation sous atmosphère inerte par surpression à raison de 4 équivalents par rapport au nombre de moles de Nd et de Mg introduites dans le réacteur. Le milieu réactionnel est agité pendant 15 minutes à 80°C. Le milieu réactionnel est désactivé avec du méthanol. Le polymère est récupéré après une étape de stripping. Le polymère est ensuite séché sur une machine à vis sans fin équipée d'une monovis à 150°C.

[0141] 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.

[0142] Préparation des compositions de caoutchouc :

Les compositions de caoutchouc sont préparées de la manière suivante :

On introduit dans un mélangeur interne de 400 mL (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C, l'élastomère diénique, , puis la silice, l'agent de couplage silane, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure environ 5 min à 6 minutes pour une vitesse moyenne de palette de 100 tours/minute, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 160°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant 5 minutes.

[0143] Les compositions de caoutchouc C1 et T1 contiennent toutes un élastomère diénique fortement saturé fonctionnel selon l'invention, un système de vulcanisation, une silice et un agent de couplage silane. La composition de caoutchouc C1 qui contient à titre d'agent de couplage un silane organofonctionnel de formule (1) selon l'invention, le « NXT-Z45 » commercialisé par la société Momentive est conforme à l'invention. La

composition T1 se distingue de la composition C1 en ce que l'agent de couplage est un silane polysulfure, le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik. La composition de caoutchouc T1 n'est pas conforme à l'invention et est une composition témoin de C1.

Le taux total de soufre est identique pour les compositions de caoutchouc qui sont comparées entre elles, sachant que dans le cas de la compositions de caoutchouc T1, l'agent de couplage « Si69 » relargue du soufre libre au cours de sa réaction avec l'élastomère, ce qui représente une source de soufre disponible pour la vulcanisation, soit 0.3 pce.

[0144] Les formulations (en pce) des compositions de caoutchouc sont décrites dans le tableau 1.

[0145] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées, soit sous forme de plaques (d'une épaisseur allant de 2 à 3 mm) ou fines feuilles de caoutchouc, pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques après vulcanisation à 150°C (état cuit), soit sous la forme de profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques.

[0146] Les résultats des propriétés à l'état cuit des compositions de caoutchouc sont consignés dans le tableau 2.

[0147] Le tableau 2 montre que l'allongement à la rupture à 60°C de la composition de caoutchouc C1 est fortement augmentée par rapport à la composition témoin T1. Ce résultat est obtenu sans que la contrainte à la rupture à 60°C ne soit dégradée. Même la contrainte à la rupture à 60°C est aussi fortement améliorée. Les compositions de caoutchouc selon l'invention présentent donc une forte amélioration des propriétés à la rupture.

[0148] [Tableaux1]

Compositions (en pce)	T1	C1
E1 (1)	100	100
Silice (2)	38	38
Agent de couplage Si69 (3)	3.1	
Agent de couplage NXTZ45 (4)		3.1
DPG (5)	1.2	1.2
Cire Ozone (6)	1	1
Antioxydant 6PPD (7)	2	2
Acide stéarique (8)	2	2
ZnO (9)	2.5	2.5
Soufre	1	1.3
CBS (10)	1	1

- [0149] (1) Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contenant 74% en mole d'unité éthylène, 17% d'unité butadiène sous la forme de motifs 1,2 et 1,4 et 9% en mole de motif 1,2-cyclohexanediyle, de Tg -39°C (ΔT 7°C) et de ML 60 et portant en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel qui contient une fonction silanol ou alcoxsilane
- (2) "Zeosil 1165 MP" de Solvay-Rhodia sous forme de microperles
- (3) Silane liquide triéthoxysilylpropyltétrasulfure (TESPT) « Si69 » de la société Evonik
- (4) Silane Mercapto - Thiocarboxylate Oligomer (« NXT-Z45 ») – CAS 922519-17-3 – société Momentive
- (5) Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys
- (6) Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax
- (7) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine « Santoflex 6PPD » de la société Flexys
- (8) Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (9) Oxyde de Zinc de grade industriel de la société Umicore
- (10) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys.

[0150] [Tableaux2]

Compositions	T1	C1
Déformation rupture à 60°C	100	143
Contrainte rupture à 60°C	100	146

Revendications

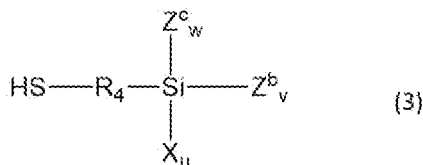
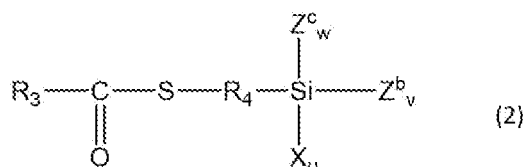
[Revendication 1]

Composition de caoutchouc qui comprend :

- un élastomère diénique fortement saturé fonctionnel, copolymère qui contient des unités éthylène et des unités d'un 1,3-diène et qui porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel qui contient une fonction silanol ou alcoxysilane, les unités éthylène représentant plus de 50% en mole des unités de répétition constitutives du copolymère,
- un système de vulcanisation,
- une charge renforçante qui contient une silice,
- et un agent de couplage silane organofonctionnel ayant au moins une fonction thiol bloquée, au moins une fonction thiol et au moins une fonction qui est un groupe hydroxyalcoxysilyle ou un groupe dialcoxysilyle cyclique et répondant à la formule (1)

(A)_p(B)_q (1)

dans laquelle A et B représentent respectivement un motif mercaptosilane bloqué répondant à la formule (2) et un motif mercaptosilane répondant à la formule (3)



dans lesquelles

R₃ est choisi parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₈, linéaire ou ramifié, un alcényle en C₂-C₁₈, linéaire ou ramifié,

chaque R₄ est indépendamment choisi parmi les groupes divalents hydrocarbonés saturés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés,

chaque Z^b qui forme une structure de pontage entre un atome de silicium d'un motif et un atome de silicium d'un autre motif, ces motifs pouvant être identiques ou différents, est choisi indépendamment parmi (–O–)_{0,5} et [–O(R⁰CR⁰)_rO–]_{0,5} avec les symboles R⁰, identiques ou différents, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un alkyle en C

$1-C_3$ et f étant un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 15, chaque Z^c qui forme une structure cyclique avec l'atome de silicium d'un motif est un groupe de formule $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ avec R^0 et f tels que définis précédemment,

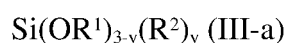
chaque X est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1-C_6 , un groupe alcoyle en C_1-C_6 et un groupe de formule $HO(R^0CR^0)_fO-$ avec R^0 et f tels que définis précédemment,

avec $u+v+2w=3$, u étant un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3, v étant un nombre égal à 1, 2 ou 3 et w étant un nombre égal à 0 ou 1,

p est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20,

q est un nombre compris dans un domaine allant de 1 à 20.

[Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle le groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère est de formule (III-a) ou (III-b)



les symboles R^1 , identiques ou différents, représentant un alkyle, les symboles R^2 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction amine tertiaire, y étant un nombre entier allant de 0 à 2.

[Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans laquelle l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane du groupe fonctionnel porté en extrémité de chaîne par le copolymère est attaché directement à l'unité terminale du copolymère.

[Revendication 4] Composition de caoutchouc selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle les symboles R^1 sont méthyle ou éthyle, les symboles R^2 sont méthyle ou éthyle ou 1,3-propanediyle portant une fonction amine tertiaire.

[Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes dont un est le 1,3-butadiène, de préférence le 1,3-butadiène.

[Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le copolymère est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène.

[Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle le copolymère est un copolymère statistique.

[Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1

à 7 dans laquelle la silice représente plus de 50% en masse de la charge renforçante, préférentiellement plus de 85% en masse de la charge renforçante.

[Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle R_3 dans la formule (2) est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les alkyles en C_1-C_{10} et les alcényles en C_2-C_{10} , préférentiellement est un alkyle en C_6-C_8 linéaire, plus préférentiellement est heptyle.

[Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle chaque R_4 dans les formules (2) et (3) est indépendamment un alkylène en C_1-C_4 linéaire, préférentiellement propylène.

[Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle chaque Z^b dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $(-O-)_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$, préférentiellement est de formule $(-O-)_{0,5}$ ou $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.

[Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle chaque Z^c dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par les motifs de formule $[-OCH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$, $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-]_{0,5}$ et $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$, préférentiellement est de formule $[-OCH_2CH(CH_3)CH_2O-]_{0,5}$.

[Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle chaque X dans les formules (2) et (3) est choisi indépendamment dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy, méthyle, éthyle, 3-hydroxypropoxy, 3-hydroxy-2-méthylpropoxy et 4-hydroxybut-1-oxy, préférentiellement chaque X dans les formules (2) et (3) est identique et est choisi dans le groupe constitué par hydroxyle, méthoxy, éthoxy et 3-hydroxy-2-méthylpropoxy.

[Revendication 14] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 20 à 80 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 80 à 20%, préférentiellement le silane organofonctionnel présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués (A) allant de 40 à 60 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes (B) allant de 60 à 40%, plus préférentiellement le silane organofonctionnel

présente un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes bloqués allant de 50 à 55 % et un pourcentage molaire des motifs mercaptosilanes allant de 50 à 45%.

[Revendication 15] Pneumatique qui comporte une bande de roulement, lequel pneumatique comprend une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, préférentiellement dans sa bande de roulement.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 918355
FR 2304091

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		
Y, D	WO 2018/224776 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 décembre 2018 (2018-12-13) * revendications * * page 24 * * page 2, ligne 37 – page 3, ligne 2; tableaux 3-5 * -----	1-15	B60C 1/00 B60C 11/00 C08C 19/25 C08K 3/06 C08K 3/36 C08K 5/47 C08K 5/548 C08L 23/08 C08L 47/00
Y	US 8 455 582 B2 (HATTORI TAKAYUKI [JP]; MATSUURA AI [JP] ET AL.) 4 juin 2013 (2013-06-04) * exemples 1-3 * * colonne 23, lignes 33-47 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08K B60C C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 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 2304091 FA 918355**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-11-2023**
 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 2018224776 A1	13-12-2018	CN	110709259 A	17-01-2020
		EP	3634776 A1	15-04-2020
		FR	3067355 A1	14-12-2018
		JP	7187492 B2	12-12-2022
		JP	2020522599 A	30-07-2020
		US	2021079135 A1	18-03-2021
		WO	2018224776 A1	13-12-2018

US 8455582 B2	04-06-2013	CN	102093602 A	15-06-2011
		EP	2332743 A1	15-06-2011
		JP	2011140613 A	21-07-2011
		KR	20110065403 A	15-06-2011
		US	2011136962 A1	09-06-2011
