

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 149 608

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

②① N° d'enregistrement national :

23 05781

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 F 236/14** (2023.01), C 08 F 212/08, 8/30,
C 08 C 19/22, C 08 L 15/00, C 08 K 3/04, 3/06, 5/47, B 60 C
1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.06.23.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.12.24 Bulletin 24/50.

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

⑥③ 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) : FERRAND Thomas, WAECKERLE
Nicolas et LIBERT Romain.

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

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

⑤④ Elastomère diénique fonctionnel et composition de caoutchouc le contenant.

⑤⑦ L'invention concerne un élastomère diénique, lequel
élastomère diénique est un copolymère de 1,3-butadiène et
de styrène et est fonctionnalisé par des groupes imidazole
pendants, l'élastomère diénique contenant des unités buta-
diène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à
enchaînement 1,2 représentant respectivement plus de
70% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique
et moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élasto-
mère diénique. L'élastomère diénique confère à une com-
position de caoutchouc, notamment pour une bande de
roulement pour pneumatique, d'excellentes propriétés de
résistance à la propagation de fissure.

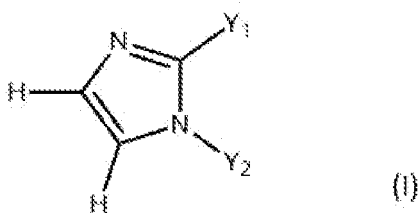
FR 3 149 608 - A1



Description

Titre de l'invention : Elastomère diénique fonctionnel et composition de caoutchouc le contenant.

- [0001] La présente invention concerne un élastomère diénique fonctionnel destiné à être utilisé dans une composition de caoutchouc, en particulier une composition de caoutchouc pour pneumatique.
- [0002] La Demanderesse a décrit des copolymères de 1,3-butadiène et de styrène ayant une teneur très faible en enchaînement 1,2, typiquement inférieure à 8% en mole des unités butadiène, et une haute teneur en enchaînement 1,4-trans, typiquement supérieure à 70% en mole des unités butadiène, tout en conservant un caractère élastomère. La synthèse de tels élastomères, par exemple décrite dans les documents FR 2273822 A1 et WO 2004099277 A1, requiert généralement l'utilisation d'une composition catalytique contenant trois composés organométalliques, à savoir un alcoolate de baryum, un organoaluminique et un organolithien. Ces élastomères se distinguent des élastomères émulsion, élastomères diéniques synthétisés par voie radicalaire en émulsion, notamment à la fois par leur faible teneur en enchaînement 1,2 et leur haute teneur en enchaînement 1,4-trans. Ils sont également connus pour conférer à une composition de caoutchouc des propriétés mécaniques à la rupture bien supérieures aux compositions de caoutchouc contenant des élastomères diéniques émulsion, comme cela est mis en évidence dans le document FR 227822 A1.
- [0003] Il existe toujours un besoin d'améliorer les propriétés mécaniques des compositions de caoutchouc contenant des élastomères diéniques ayant une teneur très faible en enchaînement 1,2 et une haute teneur en enchaînement 1,4-trans.
- [0004] Les inventeurs ont découvert que la résistance à la propagation de fissure des compositions de caoutchouc contenant un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène ayant une teneur très faible en enchaînement 1,2 et une haute teneur en enchaînement 1,4-trans était améliorée par l'introduction de fonctions imidazoles pendantes dans le copolymère.
- [0005] Ainsi, un premier objet de l'invention est un élastomère diénique qui est un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène et qui est fonctionnalisé par des groupes imidazole pendants de formule (I)



dans laquelle :

Y_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome,

Y_2 désigne un rattachement à une unité butadiène de l'élastomère diénique, lequel élastomère diénique contient des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2,

les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentant plus de 70% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique,

les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentant moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique.

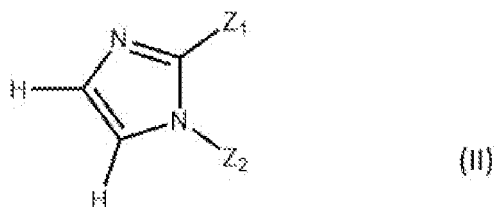
[0006] Un deuxième objet de l'invention est une composition de caoutchouc qui comprend un élastomère diénique conforme à l'invention, une charge renforçante et un système de réticulation.

[0007] Un troisième objet de l'invention est un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc conforme à l'invention, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

- au cours d'une étape dite non productive malaxer un élastomère diénique de départ et un composé 1,3-dipolaire en malaxant thermo-mécaniquement,

l'élastomère diénique de départ étant un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène qui contient plus de 70% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et moins de 10% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,2, les pourcentages molaires des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2 étant calculés par rapport au nombre total d'unités butadiène dans l'élastomère diénique de départ,

le composé 1,3-dipolaire étant un composé contenant un dipôle choisi parmi un oxyde de nitrile, une nitrile imine et une nitron et contenant un groupe de formule (II) dans laquelle Z_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome et Z_2 désigne un rattachement au dipôle,



- ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc à l'exception du système de réticulation en malaxant thermo-mécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C pour obtenir un mélange,

- refroidir le mélange à une température inférieure à 100°C,

- incorporer ensuite le système de réticulation,
- malaxer le mélange et le système de réticulation jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

[0008] Un quatrième objet de l'invention est un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc préférentiellement dans sa bande de roulement, laquelle composition de caoutchouc est une composition de caoutchouc conforme à l'invention ou obtenue selon un procédé conforme à l'invention pour préparer ladite composition.

Description détaillée

[0009] L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

[0010] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

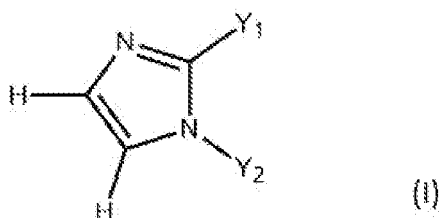
[0011] Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. De la même manière, les composés mentionnés 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.

[0012] 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.

[0013] L'élastomère diénique conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être

un copolymère fonctionnalisé de 1,3-butadiène et de styrène qui contient des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2. Dans l'élastomère diénique conforme à l'invention, les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentent plus de 70% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique conforme à l'invention, les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentant moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique conforme à l'invention. De préférence, les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentent plus de 75% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique conforme à l'invention. De préférence également, les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentent moins de 8% en moles des unités butadiène de l'élastomère diénique conforme à l'invention. L'élastomère diénique conforme à l'invention comprend préférentiellement entre 5% et 45% en masse de styrène, plus préférentiellement entre 15% et 40% en masse de styrène, encore plus préférentiellement entre 25% et 35% en masse de styrène. De façon conventionnelle et bien connue de l'homme du métier, le taux de styrène dans un élastomère est donné pour 100 g de l'élastomère. Par exemple un élastomère contenant 10% de styrène est un élastomère dans lequel la proportion de styrène sous la forme d'unité monomère est de 10 g pour 100 g de cet élastomère.

[0014] L'élastomère diénique conforme à l'invention a aussi pour autre caractéristique essentielle de porter des groupes fonctionnels. Les groupes fonctionnels sont des groupes imidazole pendants de formule (I)



dans laquelle Y_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome, Y_2 désigne un rattachement à une unité butadiène de l'élastomère diénique conforme à l'invention. L'homme du métier comprend que les groupes fonctionnels sont rattachés à l'élastomère diénique conforme à l'invention par liaison covalente. Le rattachement à une unité butadiène peut être direct ou indirect, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'un groupe d'atomes. Il est de préférence indirect. Dans la présente demande, on entend par groupe d'atomes un enchaînement d'atomes liés de façon covalente pour constituer une chaîne.

[0015] Avantageusement, Y_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle. Lorsque le symbole Y_1 représente un groupe alkyle, le groupe alkyle est préférentiellement un alkyle en C_1-C_6 , plus préférentiellement un méthyle. On entend par alkyle en C_1-C_6 un

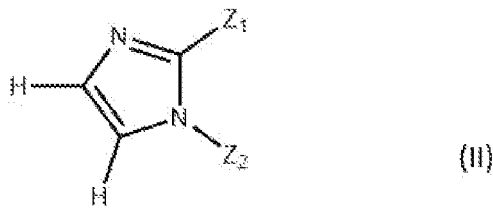
alkyle qui contient de 1 à 6 atomes de carbone. Très avantageusement, Y_1 est un groupe méthyle.

[0016] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, les groupes imidazole pendants de formule (I) sont de préférence répartis de façon aléatoire le long de la chaîne élastomère diénique.

[0017] Le taux molaire de groupes imidazole pendants de formule (I) dans l'élastomère diénique conforme à l'invention est préférentiellement au plus de 3% en mole des unités de répétition constitutives de l'élastomère diénique conforme à l'invention pour obtenir le meilleur compromis entre les propriétés de la composition de caoutchouc contenant l'élastomère diénique conforme à l'invention et son surcoût par rapport à une composition de caoutchouc contenant un élastomère diénique dépourvu de groupes imidazole pendants. Il varie préférentiellement dans un domaine qui va de plus de 0% à 3% en mole des unités de répétition constitutives de l'élastomère diénique conforme à l'invention, par exemple de 0.02% à 3% en mole des unités de répétition constitutives de l'élastomère diénique conforme à l'invention, encore plus préférentiellement de 0,1% à 3% en mole des unités de répétition constitutives de l'élastomère diénique conforme à l'invention. Ces plages préférentielles peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

[0018] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'élastomère diénique conforme à l'invention peut être un mélange de plusieurs élastomères qui peuvent se différencier les uns des autres par leur microstructure et leur macrostructure. Chacun des élastomères composant le mélange répond à la définition de l'élastomère diénique conforme à l'invention tant du point de vue de la fonctionnalisation que de la microstructure.

[0019] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique conforme à l'invention est obtenu par modification d'un élastomère diénique de départ par une réaction de greffage d'un composé 1,3-dipolaire. Le composé 1,3-dipolaire contient un dipôle choisi parmi un oxyde de nitrile, une nitrile imine et une nitron et contient un groupe de formule (II) dans laquelle Z_1 est identique à Y_1 de la formule (I) et Z_2 désigne un rattachement au dipôle. Le dipôle est préférentiellement un oxyde de nitrile.



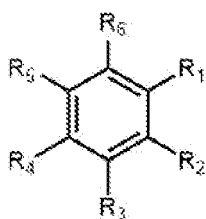
[0020] De préférence, le symbole Z_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne

carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome, en particulier un alkyle, plus particulièrement un alkyle en C₁-C₆. Avantageusement le groupe alkyle représenté par Z₁ est un méthyle.

[0021] L'élastomère diénique de départ est un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène qui contient plus de 70% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et moins de 10% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,2, les pourcentages molaires des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2 étant calculés par rapport au nombre total d'unités butadiène dans l'élastomère diénique de départ. Préférentiellement, l'élastomère diénique de départ est un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène qui contient plus de 75% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et moins de 8% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,2, les pourcentages molaires des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2 étant calculés par rapport au nombre total d'unités butadiène dans l'élastomère diénique de départ. L'élastomère diénique de départ comprend préférentiellement entre 5% et 45% en masse de styrène, plus préférentiellement entre 15% et 40% en masse de styrène, encore plus préférentiellement entre 25% et 35% en masse de styrène. L'élastomère diénique de départ peut être synthétisé selon le procédé décrit dans les demandes de brevet EP 0037617 A1, WO 03037946 A2, WO 2004099277 A1.

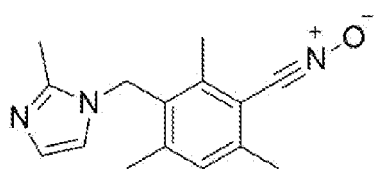
[0022] Dans la synthèse de l'élastomère diénique conforme à l'invention, le dipôle du composé 1,3-dipolaire réagit typiquement avec les doubles liaisons carbone-carbone des unités butadiène de l'élastomère diénique de départ. Le composé 1,3-dipolaire utile aux besoins de l'invention est de préférence un monooxyde de nitrile aromatique, c'est-à-dire un composé aromatique qui contient un seul dipôle oxyde de nitrile, en particulier un composé qui contient un noyau benzénique et un seul dipôle oxyde de nitrile et dans lequel le noyau benzénique est substitué par le dipôle oxyde de nitrile. Avantageusement, le noyau benzénique est substitué en ortho du dipôle.

[0023] Avantageusement, le composé 1,3-dipolaire contient un motif de formule (III) dans laquelle quatre des six symboles R₁ à R₆, identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, sachant que le cinquième symbole représente un rattachement au groupe de formule (II) et le sixième symbole un rattachement direct au dipôle.

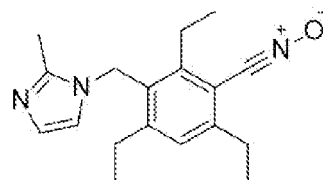


(III)

- [0024] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, dans la formule (III) R_6 représente un rattachement direct au dipôle, les symboles R_1 et R_5 sont tous les deux différents d'un atome d'hydrogène, ce qui permet de conférer une plus grande stabilité du composé 1,3-dipolaire et ainsi une utilisation plus aisée du composé 1,3-dipolaire. Selon ce mode de réalisation particulièrement préférentiel, les symboles R_1 , R_3 et R_5 représentent chacun de préférence un groupe hydrocarboné, de manière plus préférentielle un alkyle, de manière encore plus préférentielle un méthyle ou un éthyle et l'un des symboles R_2 et R_4 est préférentiellement un atome d'hydrogène. Avec un noyau benzénique ainsi substitué, la synthèse du composé 1,3-dipolaire peut alors être réalisée à partir d'une voie de synthèse relativement aisée à partir d'un précurseur commercialement disponible, par exemple le mésitylène, comme cela est décrit notamment dans le document WO 2015059269.
- [0025] Dans la formule (III), le cinquième symbole est rattaché au groupe de formule (II) de préférence par l'intermédiaire d'un groupe d'atomes dit espaceur. L'espaceur est de préférence une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome. L'espaceur contient de préférence 1 à 6 atomes de carbone, en particulier 1 à 3 atomes de carbone. L'espaceur est plus préférentiellement un groupe alcanediyle, mieux le méthanediiyle.
- [0026] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire est avantageusement le composé 2,4,6-triméthyl-3-((2-méthyl-1*H*-imidazol-1-yl)méthyl)benzo-nitrile oxyde de formule (III-a) ou le composé 2,4,6-triéthyl-3-((2-méthyl-1*H*-imidazol-1-yl)méthyl)benzo-nitrile oxyde de formule (III-b), plus avantageusement le composé de formule (III-a).



(III-a)



(III-b)

- [0027] L'élastomère diénique conforme à l'invention est destiné à être utilisé dans une composition de caoutchouc, en particulier une composition de caoutchouc pour pneumatique, autre objet de l'invention.
- [0028] La composition de caoutchouc a aussi pour caractéristique essentielle de comprendre une charge renforçante.
- [0029] Le taux total de la charge renforçante dans la composition de caoutchouc peut varier dans une large mesure. Il est ajusté en fonction de l'usage à laquelle est destinée la composition de caoutchouc, notamment dans un pneumatique. Le taux total de charge renforçante est préférentiellement compris entre 40 et 80 pce. Un taux inférieur ou égal

à 40 pce peut conduire à un renforcement de la composition de caoutchouc après réticulation qui peut être jugé insuffisant pour une utilisation dans une bande de roulement pour pneumatique. Un taux supérieur ou égal à 80 pce peut conduire à un niveau d'hystérèse qui peut être considéré comme trop élevé pour une utilisation dans une bande de roulement, notamment pour un pneumatique destiné à équiper un véhicule poids lourd ou un véhicule de génie civil.

- [0030] La charge renforçante peut être tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge. Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.
- [0031] La charge renforçante contient préférentiellement 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 (noirs dits de grade pneumatique). 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, respectivement connus aussi sous les acronymes SAF, ISAF, HAF, FF, GPF et SRF), 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.
- [0032] Le noir de carbone représente préférentiellement plus de 50% en masse de la charge renforçante, plus préférentiellement plus de 90% en masse de la charge renforçante. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le noir de carbone représente avantageusement 100% en masse de la charge renforçante.
- [0033] La composition de caoutchouc peut comporter un élastomère autre que l'élastomère diénique conforme à l'invention. En particulier, cet autre élastomère peut être un élastomère diénique non modifié, par exemple l'élastomère diénique de départ utilisé dans la préparation de l'élastomère diénique conforme à l'invention.
- [0034] Le taux de l'élastomère diénique conforme à l'invention dans la composition de caoutchouc est préférentiellement d'au moins 50 pce, plus préférentiellement d'au moins 75 pce, encore plus préférentiellement d'au moins 90 pce. Le taux d'élastomère diénique conforme à l'invention dans la composition de caoutchouc varie donc préférentiellement de 50 à 100 pce, plus préférentiellement de 75 à 100 pce, encore plus préférentiellement de 90 à 100 pce. Plus le taux de l'élastomère diénique conforme à

l'invention est élevé dans la composition de caoutchouc, plus la résistance à la propagation de fissure de la composition de caoutchouc est améliorée. Ces taux préférentiels d'élastomère diénique conforme à l'invention dans la composition de caoutchouc peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

- [0035] La composition de caoutchouc contient un système de réticulation de l'élastomère diénique conforme à l'invention et le cas échéant d'un élastomère diénique différent de l'élastomère diénique conforme à l'invention. Le système de réticulation peut être un système de vulcanisation ou peut être à base d'un ou plusieurs composés peroxydes, par exemple conventionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de pneumatique. Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que l'oxyde de zinc, l'acide stéarique ou un composé équivalent, les dérivés guanidiques (en particulier la diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0.5 et 5 pce, en particulier entre 1 et 3 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0.5 et 5 pce, en particulier entre 0.5 et 3 pce.
- [0036] La composition de caoutchouc peut contenir en outre d'autres additifs connus pour être utilisés dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques, tels que des pigments, des agents de mise en œuvre, des anti-ozonants, des antioxydants. L'homme du métier saura ajuster la formulation de la composition de caoutchouc en fonction de ses besoins particuliers.
- [0037] La composition de caoutchouc conforme à l'invention est typiquement fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail, étape de malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une 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 système de réticulation.
- [0038] La composition de caoutchouc selon un mode de réalisation particulier de l'invention peut être fabriquée selon un procédé qui comprend les étapes suivantes :
- au cours d'une étape dite non productive malaxer un élastomère diénique de départ et un composé 1,3-dipolaire en malaxant thermo-mécaniquement,

l'élastomère diénique de départ étant un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène qui contient plus de 70% en mole des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et moins de 10% en mole des unités butadiène à enchaînement 1,2, les pourcentages molaires des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2 étant calculés par rapport au nombre total d'unités butadiène dans l'élastomère diénique de départ,

le composé 1,3-dipolaire étant tel que défini précédemment selon l'un quelconque des modes de réalisation,

- ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc à l'exception du système de réticulation en malaxant thermo-mécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C pour obtenir un mélange,
- refroidir le mélange à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite le système de réticulation,
- malaxer le mélange et le système de réticulation jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

[0039] Le temps de contact entre l'élastomère diénique de départ et le composé 1,3-dipolaire qui sont malaxés thermo-mécaniquement est ajusté en fonction des conditions du malaxage thermomécanique, notamment en fonction de la température. Plus la température du malaxage est élevée, plus ce temps de contact est court. Typiquement, il est de 1 à 5 minutes pour une température de 100 à 130°C.

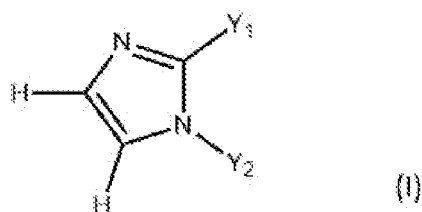
[0040] Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, on ajoute de préférence un antioxydant à l'élastomère diénique de départ avant de le malaxer thermo-mécaniquement, notamment à la fin de la synthèse de l'élastomère diénique de départ comme cela se fait conventionnellement.

[0041] La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un produit semi-fini, tel que par exemple une bande de roulement pour pneumatique.

[0042] La composition de caoutchouc conforme à l'invention, pouvant être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), peut être utilisée dans un article semi-fini pour pneumatique. De préférence, le pneumatique contient la composition de caoutchouc dans sa bande de roulement.

[0043] En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 28 :

[0044] Mode 1 : Elastomère diénique qui est un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène et qui est fonctionnalisé par des groupes imidazole pendants de formule (I)



dans laquelle :

Y_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome,

Y_2 désigne un rattachement à une unité butadiène de l'élastomère diénique, lequel élastomère diénique contient des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2

les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentant plus de 70% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique,

les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentant moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique.

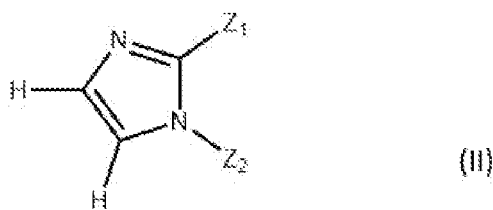
- [0045] Mode 2 : Elastomère diénique selon le mode 1 dans lequel les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentent plus de 75% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique.
- [0046] Mode 3 : Elastomère diénique selon le mode 1 ou 2 dans lequel les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentent moins de 8% en moles des unités butadiène de l'élastomère diénique.
- [0047] Mode 4 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 1 à 3 qui contient entre 5% et 45% en masse de styrène.
- [0048] Mode 5 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 1 à 4 qui contient entre 15% et 40% en masse de styrène.
- [0049] Mode 6 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 1 à 5 qui contient entre 25% et 35% en masse de styrène.
- [0050] Mode 7 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans lequel le taux molaire de groupes pendants de formule (I) est au plus de 3% en moles des unités de répétition constitutives de l'élastomère diénique.
- [0051] Mode 8 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans lequel Y_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.
- [0052] Mode 9 : Elastomère diénique selon le mode 8 dans lequel le groupe alkyle représenté par Y_1 contient de 1 à 6 atomes de carbone.
- [0053] Mode 10 : Elastomère diénique selon le mode 8 ou 9 dans lequel le groupe alkyle représenté par Y_1 est méthyle.
- [0054] Mode 11 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans lequel

les groupes imidazole pendants sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne de l'élastomère diénique.

[0055] Mode 12 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 1 à 11, lequel élastomère diénique est obtenu par modification d'un élastomère diénique de départ par une réaction de greffage d'un composé 1,3-dipolaire

l'élastomère diénique de départ étant un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène qui contient plus de 70% en mole des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et moins de 10% en mole des unités butadiène à enchaînement 1,2, les pourcentages molaires des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2 étant calculés par rapport au nombre total d'unités butadiène dans l'élastomère diénique de départ,

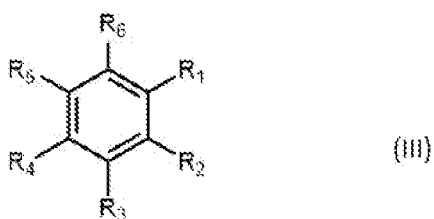
le composé 1,3-dipolaire étant un composé contenant un dipôle choisi parmi un oxyde de nitrile, une nitrile imine et une nitron et contenant un groupe de formule (II) dans laquelle Z_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome et Z_2 désigne un rattachement au dipôle,



[0056] Mode 13 : Elastomère diénique selon le mode 12 dans lequel le composé 1,3-dipolaire est un composé aromatique qui contient un seul dipôle oxyde de nitrile.

[0057] Mode 14 : Elastomère diénique selon le mode 12 ou 13 dans lequel le composé 1,3-dipolaire est un composé qui contient un noyau benzénique et qui contient un seul dipôle oxyde de nitrile et dans lequel le noyau benzénique est substitué par le dipôle oxyde de nitrile, de préférence en ortho.

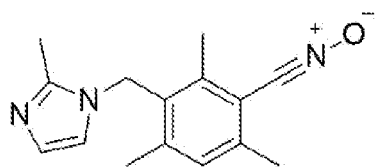
[0058] Mode 15 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 12 à 14 dans lequel le composé 1,3-dipolaire contient un motif de formule (III) dans laquelle quatre des six symboles R_1 à R_6 , identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, sachant que le cinquième symbole représente un rattachement au groupe de formule (II) et le sixième symbole un rattachement direct au dipôle.



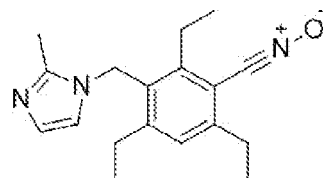
[0059] Mode 16 : Elastomère diénique selon le mode 15 dans lequel R_6 représente un rat-

tachement direct au dipôle, les symboles R_1 et R_5 sont tous les deux différents d'un atome d'hydrogène.

- [0060] Mode 17 : Elastomère diénique selon le mode 15 ou 16 dans lequel les symboles R_1 , R_3 et R_5 représentent chacun un alkyle.
- [0061] Mode 18 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 15 à 17 dans lequel les symboles R_1 , R_3 et R_5 représentent chacun un méthyle ou éthyle, et l'un des symboles R_2 et R_4 est un atome d'hydrogène.
- [0062] Mode 19 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 15 à 18 dans lequel le cinquième symbole est rattaché au groupe de formule (II) par l'intermédiaire d'un groupe alcanediyle, préférentiellement méthanediyle.
- [0063] Mode 20 : Elastomère diénique selon l'un quelconque des modes 15 à 18 dans lequel le composé 1,3-dipolaire est de formule (III-a) ou (III-b), préférentiellement (III-a).



(III-a)

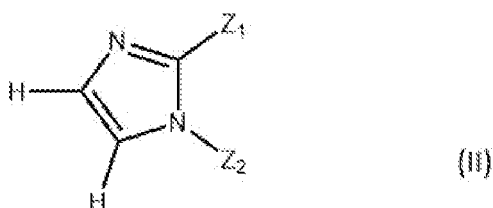


(III-b)

- [0064] Mode 21 : Composition de caoutchouc qui comprend un élastomère diénique qui est un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène et qui est fonctionnalisé par des groupes imidazole pendants, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel élastomère diénique est défini à l'un quelconque des modes 1 à 20.
- [0065] Mode 22 : Composition de caoutchouc selon le mode 21 dans laquelle la charge renforçante contient un noir de carbone.
- [0066] Mode 23 : Composition de caoutchouc selon le mode 22 dans laquelle le noir de carbone représente plus de 50% en masse de la charge renforçante.
- [0067] Mode 24 : Composition de caoutchouc selon le mode 22 ou 23 dans laquelle le noir de carbone représente plus de 90% en masse de la charge renforçante.
- [0068] Mode 25 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 21 à 24 dans laquelle le taux total de la charge renforçante est compris entre 40 et 80 pce.
- [0069] Mode 26 : Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes 21 à 25 dans laquelle le système de réticulation est un système de vulcanisation.
- [0070] Mode 27 : Procédé pour préparer une composition de caoutchouc définie à l'un quelconque des modes 21 à 26, lequel procédé comprend les étapes suivantes :
- au cours d'une étape dite non productive malaxer un élastomère diénique de départ et un composé 1,3-dipolaire en malaxant thermo-mécaniquement,

l'élastomère diénique de départ étant un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène qui contient plus de 70% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et moins de 10% en mole d'unités butadiène à enchaînement 1,2, les pourcentages molaires des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2 étant calculés par rapport au nombre total d'unités butadiène dans l'élastomère diénique de départ,

le composé 1,3-dipolaire étant un composé contenant un dipôle choisi parmi oxyde de nitrile, nitrile imine et nitron et contenant un groupe de formule (II) dans laquelle Z_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome et Z_2 désigne un rattachement au dipôle,



- ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc à l'exception du système de réticulation en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C pour obtenir un mélange,
- refroidir le mélange à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite le système de réticulation,
- malaxer le mélange et le système de réticulation jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

[0071] Mode 28 : Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc préférentiellement dans sa bande de roulement, laquelle composition de caoutchouc est définie à l'un quelconque des modes 21 à 26 ou obtenue selon un procédé défini au mode 27.

[0072] 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.

Exemples

II.1-Mesures et tests

[0073] Détermination de la microstructure et du taux de fonction des élastomères par résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La microstructure est déterminée par RMN ^1H . Le taux molaire de composé oxyde de nitrile greffé est déterminé aussi par analyse RMN. Les échantillons sont solubilisés dans un mélange de disulfure de carbone et de benzène deutéré ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ (50/50)) dans le but d'obtenir un signal de « lock ». Les spectres sont acquis sur un spec-

tromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une « CryoSonde BBFO-zgrad-5 mm ».

L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. Des expériences RMN 2D permettent de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

[0074] Température de transition vitreuse des élastomères :

La température de transition vitreuse (T_g) est mesurée au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon la norme ASTM D3418 (1999).

[0075] 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 $1 \text{ UM} = 0,83 \text{ Newton.mètre}$).

[0076] Résistance à la propagation de fissure :

La vitesse de fissuration a été mesurée sur des éprouvettes de compositions de caoutchouc, à l'aide d'une machine de fatigue cyclique (« *Elastomer Test System* ») du type 381, de la société MTS, comme expliqué ci-après.

La résistance à la fissuration est mesurée à l'aide de tractions répétées sur une éprouvette initialement accommodée (après un premier cycle de traction), puis entaillée. L'éprouvette de traction est constituée par une plaque de caoutchouc de forme parallélépipédique, par exemple d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, de longueur entre 130 et 170 mm et de largeur entre 10 et 15 mm, les deux bords latéraux étant chacun recouverts dans le sens de la longueur d'un bourrelet de caoutchouc cylindrique (diamètre 5 mm) permettant l'ancrage dans les mors de la machine de traction. Les éprouvettes ainsi préparées sont testées à l'état neuf. Le test a été conduit à l'air, à une température de 80°C . Après accommodation, 3 entailles très fines de longueur comprise entre 15 et 20 mm sont réalisées à l'aide d'une lame de rasoir, à mi-largeur et alignées dans le sens de la longueur de l'éprouvette, une à chaque extrémité et une au centre de cette dernière, avant le démarrage du test. A chaque cycle de traction, le taux de déformation de l'éprouvette est ajusté automatiquement de manière à maintenir constant le taux de restitution d'énergie (quantité d'énergie libérée lors de la progression de la fissure), à une valeur inférieure ou égale à environ

300 J/m^2 . La vitesse de propagation de fissure est mesurée en nanomètre par cycle. La résistance à la propagation de fissure sera exprimée en unités relatives (u.r.) en

divisant la vitesse de propagation du témoin par celle du mélange, les vitesses étant mesurées au même taux de restitution d'énergie. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une résistance à la propagation de fissures supérieure.

II.2-Préparation des compositions de caoutchouc :

[0077] La formulation des compositions de caoutchouc (en pce) figure dans le tableau 1.

[0078] Pour la fabrication des compositions T1 à T4, on procède de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C, l'élastomère, puis la charge renforçante, 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, 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 un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0079] Dans le cas des compositions de caoutchouc C1 à C4, on procède comme mentionné pour les compositions T1 à T4 si ce n'est qu'avant d'introduire la charge renforçante, on introduit le composé 1,3-dipolaire qui est malaxé seul avec l'élastomère pendant 1 minute à 120°C, ce qui permet de fonctionnaliser l'élastomère avec des groupes pendants de formule (I) avant d'introduire les autres ingrédients de la composition de caoutchouc.

Le taux de composé 1,3-dipolaire introduit dans le mélangeur interne pour fonctionnaliser l'élastomère avant l'introduction des autres ingrédients de la composition de caoutchouc figure dans le tableau 1 et est exprimé en pce. Le taux introduit correspond à un taux molaire de modification de 0,5 mole pour 100 moles des unités monomères de l'élastomère fonctionnel.

[0080] 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, notamment comme bandes de roulement pour pneumatique.

[0081] Les compositions de caoutchouc C1 à C4 contiennent toutes un élastomère fonctionnalisé par des fonctions imidazole, puisque l'élastomère est modifié par le composé 1,3-dipolaire de formule (III-a).

[0082] Les compositions de caoutchouc T1 à T4 ne contiennent pas d'élastomère fonctionnel et sont les compositions témoins des compositions C1 à C4 respec-

tivement.

- [0083] Seule la composition C1 contient un élastomère diénique conforme à l'invention qui est un copolymère de styrène et de 1,3-butadiène fonctionnalisé par des fonctions imidazole pendantes de formule (I) et dans lequel les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentent plus de 70% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique et les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentent moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique. La composition C1 est une composition conforme à l'invention. Les compositions C2 à C4 ne sont pas conformes à l'invention.

II.3-Résultats :

- [0084] Les résultats des propriétés à l'état cuit des compositions de caoutchouc sont consignés dans le tableau 2.
- [0085] La plus forte amélioration de la résistance à la propagation de fissure résultant de la fonctionnalisation de l'élastomère diénique est observée pour la composition C1. En effet, par rapport à sa composition témoin, la résistance à la propagation de fissure est multipliée par un facteur de 1,7 alors que les compositions non conformes à l'invention C2 et C3 qui contiennent aussi un SBR ont leur performance bien inférieure à celle de leur témoin respectif. Il est rappelé que la composition C1 se différencie des compositions C2 et C3 en ce que le SBR dans C1 est un SBR dans lequel les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et à enchaînement 1,2 représentent respectivement plus de 70% en mole et moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élastomère.
- [0086] La composition C4 qui contient aussi un élastomère ayant une forte stéréospécificité, en l'espèce un BR contenant plus de 98% de liaison 1,4-cis, a une performance identique à celle de son témoin T4.
- [0087] En résumé, seule l'amélioration de performance est observée dans le cas d'un élastomère SBR fonctionnalisé par des groupes imidazole pendants de formule (I) dans lequel les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et à enchaînement 1,2 représentent respectivement plus de 70% en mole et moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élastomère et qui porte des fonctions imidazole pendantes.

[0088] [Tableaux1]

Composition	T1	T2	T3	T4	C1	C2	C3	C4
SBR (1)	100	0	0	0	100	0	0	0
SBR (2)	0	100	00	0	0	100	0	0
SBR (3)	0	0	100	0	0	0	100	0
BR (4)	0	0	0	100	0	0	0	100
Noir de carbone (5)	60	60	60	60	60	60	60	60
Résine (6)	5	5	5	5	5	5	5	5
Antioxydant (7)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Cire anti-ozone	1	1	1	1	1	1	1	1
Acide stéarique (8)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZnO (9)	2	2	2	2	2	2	2	2
Soufre	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
CBS (10)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Composé III-a (11)	0	0	0	0	2.2	2.2	2.2	2.2

[0089] (1) Copolymère de styrène et de 1,3-butadiène de Tg -52°C et de ML 54, contenant 29.5% en masse de styrène ; 79% des motifs butadiène étant à enchaînement 1,4-trans ; 5% des motifs butadiène étant à enchaînement 1,2,

(2) Copolymère de styrène et de 1,3-butadiène (SBR 1500) de Tg -52°C et de ML 51, contenant 23.5% en masse de styrène ; 70% des motifs butadiène étant à enchaînement 1,4-trans ; 16% des motifs butadiène étant à enchaînement 1,2

(3) Copolymère de styrène et de 1,3-butadiène de Tg -48°C et de ML 54, contenant 26.5% en masse de styrène ; 50% des motifs butadiène étant à enchaînement 1,4-trans ; 24% des motifs butadiène étant à enchaînement 1,2

(4) Homopolymère de 1,3-butadiène de Tg -108°C et de ML 44; 98% des motifs butadiène étant à enchaînement 1,4-cis,

(5) Noir de carbone HAF,

(6) Résine thermoplastique tackifiante alkylphénol (« SP1068 » de la société SI Group-Bethune)

(7) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine de la société Flexsys/ 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline « Pilnox TMQ » de la société Nocil 60/40 (en masse)

(8) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniquema

(9) : Oxyde de Zinc de grade industriel – société Umicore

(10) « Santocure » de la société Flexsys (N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide)

(11) 2,4,6-triméthyl-3-((2-méthyl-1*H*-imidazol-1-yl)méthyl)benzo-nitrile oxyde

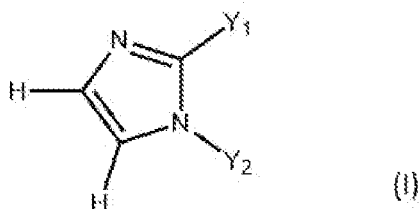
synthétisé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO 2015059269.

[0090] [Tableaux2]

Composition	T1	C1	T2	C2	T3	C3	T4	C4
Résistance à la propagation de fissure 300 J/m ²	100	171	100	55	100	17	100	100

Revendications

[Revendication 1] Elastomère diénique qui est un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène et qui est fonctionnalisé par des groupes imidazole pendants de formule (I)



dans laquelle :

Y_1 représente un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome,

Y_2 désigne un rattachement à une unité butadiène de l'élastomère diénique,

lequel élastomère diénique contient des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2

les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentant plus de 70% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique,

les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentant moins de 10% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique.

[Revendication 2] Elastomère diénique selon la revendication 1 dans lequel les unités butadiène à enchaînement 1,4-trans représentent plus de 75% en mole des unités butadiène de l'élastomère diénique.

[Revendication 3] Elastomère diénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel les unités butadiène à enchaînement 1,2 représentent moins de 8% en moles des unités butadiène de l'élastomère diénique.

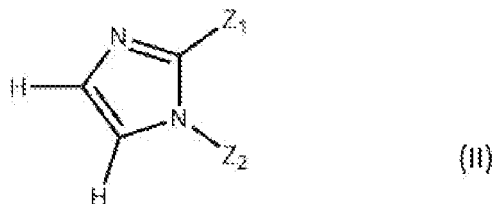
[Revendication 4] Elastomère diénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 qui contient entre 5% et 45% en masse de styrène, préférentiellement entre 15% et 40% en masse de styrène, plus préférentiellement entre 25% et 35% en masse de styrène.

[Revendication 5] Elastomère diénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le taux molaire de groupes pendants de formule (I) est au plus de 3% en moles des unités de répétition constitutives de l'élastomère diénique.

[Revendication 6] Elastomère diénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel Y_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

- [Revendication 7] Elastomère diénique selon la revendication 6 dans lequel le groupe alkyle représenté par Y_1 contient de 1 à 6 atomes de carbone, est préférentiellement méthyle.
- [Revendication 8] Elastomère diénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel les groupes imidazole pendants sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne de l'élastomère diénique.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc qui comprend un élastomère diénique qui est un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène et qui est fonctionnalisé par des groupes imidazole pendants, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel élastomère diénique est défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon la revendication 9 dans laquelle la charge renforçante contient un noir de carbone.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon la revendication 10 dans laquelle le noir de carbone représente plus de 50%, préférentiellement plus de 90% en masse de la charge renforçante.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 dans laquelle le taux total de la charge renforçante est compris entre 40 et 80 pce.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle le système de réticulation est un système de vulcanisation.
- [Revendication 14] Procédé pour préparer une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 9 à 13, lequel procédé comprend les étapes suivantes :
- au cours d'une étape dite non productive malaxer un élastomère diénique de départ et un composé 1,3-dipolaire en malaxant thermomécaniquement,
- l'élastomère diénique de départ étant un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène qui contient plus de 70% en mole des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et moins de 10% en mole des unités butadiène à enchaînement 1,2, les pourcentages molaires des unités butadiène à enchaînement 1,4-trans et des unités butadiène à enchaînement 1,2 étant calculés par rapport au nombre total d'unités butadiène dans l'élastomère diénique de départ,
- le composé 1,3-dipolaire étant un composé contenant un dipôle choisi parmi oxyde de nitrile, nitrile imine et nitron et contenant un groupe de formule (II) dans laquelle Z_1 représente un atome d'hydrogène ou une

chaîne carbonée pouvant contenir au moins un hétéroatome et Z_2 désigne un rattachement au dipôle,



- ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc à l'exception du système de réticulation en malaxant thermo-mécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C pour obtenir un mélange,
- refroidir le mélange à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite le système de réticulation,
- malaxer le mélange et le système de réticulation jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

[Revendication 15]

Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc préférentiellement dans sa bande de roulement, laquelle composition de caoutchouc est définie à l'une quelconque des revendications 9 à 13 ou obtenue selon un procédé défini à la revendication 14.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 919949
FR 2305781

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2022/235164 A1 (DIT DOMINIQUE FRANCOIS JEAN-BAPTISTE [FR]) 28 juillet 2022 (2022-07-28) * Par. 230, 256 * -----	1-15	B60C 1/00 C08C 19/22 C08F 212/08 C08F 236/14 C08F 8/30 C08K 3/04 C08K 3/06 C08K 5/47 C08L 15/00
A	FR 3 097 222 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 18 décembre 2020 (2020-12-18) -----	1-15	
A	US 2004/060630 A1 (SANDSTROM PAUL HARRY [US]) 1 avril 2004 (2004-04-01) * table 1 BUDENE, able 3 example B * -----	1-15	
A	US 2008/216934 A1 (SANDSTROM PAUL HARRY [US]) 11 septembre 2008 (2008-09-11) * samples C-H, claim 1 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J B60C C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 décembre 2023		Ritter, Nicola	
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 2305781 FA 919949**

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 **12-12-2023**
 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
US 2022235164 A1	28-07-2022	CN	113950494 A	18-01-2022
		EP	3983451 A1	20-04-2022
		FR	3097224 A1	18-12-2020
		JP	2022535662 A	10-08-2022
		US	2022235164 A1	28-07-2022
		WO	2020249631 A1	17-12-2020

FR 3097222 A1	18-12-2020	CN	114341114 A	12-04-2022
		EP	3983390 A1	20-04-2022
		FR	3097222 A1	18-12-2020
		WO	2020249623 A1	17-12-2020

US 2004060630 A1	01-04-2004	AUCUN		

US 2008216934 A1	11-09-2008	AUCUN		
