

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2018 (11.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/007768 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 7/00 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051853

(22) Date de dépôt international :
07 juillet 2017 (07.07.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1656516 07 juillet 2016 (07.07.2016) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12, cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeur : GRANET, Françoise ; c/o Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : REGIMBEAU ; Regimbeau, 87 rue de Sèze, 69477 Lyon Cedex 06 (FR).

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

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17(iii))

Publiée:

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

(54) Title: RUBBER COMPOSITION COMPRISING A BLEND OF NATURAL RUBBERS HAVING A MOLECULAR MASS DISTRIBUTION, DETERMINED BY SEC-MALS, THAT IS RESPECTIVELY UNIMODAL OR BIMODAL, METHOD FOR PREPARING SAME AND TYRE COMPONENT

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN COUPAGE DE CAOUTCHOUCS NATURELS AYANT UNE DISTRIBUTION DE MASSE MOLÉCULAIRE, VUE EN SEC-MALS, RESPECTIVEMENT UNIMODALE OU BIMODALE, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET COMPOSANT DE PNEUMATIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a rubber composition made from at least: —an elastomer matrix comprising natural rubber, —a reinforcing filler, —a crosslinking system, characterised in that said natural rubber is a blend (i) of a natural rubber having a molecular mass distribution, determined by SEC-MALS, that is bimodal and (ii) a natural rubber having a molecular mass distribution, determined by SEC-MALS, that is unimodal and having an initial plasticity index, P₀, of less than 20, in weight proportions ranging from 90:10 to 20:80. The invention also concerns a method for preparing such a composition, a tyre component comprising same and a tyre comprising said component.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins: —une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel, —une charge renforçante, —un système de réticulation, caractérisée en ce que ledit caoutchouc naturel est un coupage(i) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale et (ii) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, unimodale et ayant un indice de plasticité initiale, P₀, inférieur à 20, en des proportions massiques allant de 90:10 à 20:80. Elle concerne également un procédé de préparation d'une telle composition, un composant de pneumatique la comprenant et un pneumatique comprenant ce composant.



WO 2018/007768 A1

Composition de caoutchouc comprenant un coupage de caoutchoucs naturels ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, respectivement unimodale ou bimodale, procédé de préparation et composant de pneumatique

5 La présente invention concerne une composition de caoutchouc dans laquelle on sélectionne les caoutchoucs naturels selon leur distribution de masses moléculaires.

 Le caoutchouc naturel est un élastomère très largement utilisé dans le domaine du pneumatique en raison de ses propriétés remarquables. Par exemple, il est utilisé dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de semi-finis pour les véhicules
10 transportant de lourdes charges, en raison du compromis de performance qu'il peut apporter au pneumatique.

 Le caoutchouc naturel utilisé comme élastomère dans les compositions de caoutchouc provient de la matière sèche caoutchouteuse du latex de caoutchouc naturel, extraite de l'*Hevea brasiliensis*.

15 La masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires jouent un rôle important dans les propriétés en mélanges des polymères. Des techniques communément connues telle que la GPC (gel permeation chromatography) ou SEC (size exclusion chromatography) qui permet la séparation des chaînes du polymère selon leur taille sont
20 utilisées pour étudier la structure macromoléculaire des polymères.

 Subramaniam [1972] (1) a été le premier à étudier la distribution de masses moléculaires (DMM) de latex de caoutchouc naturel (NR) frais en SEC. La DMM du NR, vue au travers de la chromatographie est décrite comme étant soit unimodale, présence d'une population de chaînes macromoléculaires, soit bimodale présence de 2 populations de
25 chaînes macromoléculaires.

 Subramaniam [1993] (2) a distingué trois types de distribution :

Type 1: distribution bimodale distincte avec un pic dans la région des bas poids moléculaires dont la hauteur est sensiblement égale ou légèrement moindre à la hauteur du pic dans la région des hauts poids moléculaires.

30 Type 2: distribution bimodale distincte avec un pic dans la région des bas poids moléculaires dont la hauteur est au moins deux fois plus petite à la hauteur du pic dans la région des hauts poids moléculaires.

Type 3: distribution unimodale

L'étude de la distribution de masse moléculaire de caoutchouc naturel de RSS (Ribbed Smoked Sheet) de différentes variétés confirme une distinction de la distribution de masses moléculaires.

Liengprayon (2008)(3) montre que les variétés RRIM600, GT1 et BPM24 présentent
5 une distribution de masses moléculaires bimodale alors que la variété PB235 montre une distribution unimodale.

Le polyisoprène naturel, encore appelé caoutchouc naturel, est obtenu à partir de latex issu de la saignée d'hévéa. La coagulation du latex peut être une coagulation dite
« naturelle » (coagulation du latex dans la tasse de saignée principalement due à l'activité
10 microbienne naturellement présente) ou une coagulation dite « artificielle », par exemple « chimique » par ajout d'acide ou de sels.

En caoutchouterie, en particulier pour la préparation de pneumatiques, le caoutchouc naturel utilisé est issu d'un mélange de plusieurs latex coagulés, provenant de plusieurs
15 parcelles d'arbres, sans spécification de leur profil ni de leur distribution de masses moléculaires.

De manière surprenante, on a montré que l'utilisation en mélange de caoutchoucs naturels spécifiques, sélectionnés en fonction de leur distribution de masses moléculaires
20 vue en SEC- MALS (Steric Exclusion Chromatography - Multiangle Light Scattering Detector), et de leur indice de plasticité initiale, permet ensuite d'obtenir une composition présentant une processabilité, un renforcement à cru (redressement de la Courbe Force Allongement (CFA) à cru) et un niveau d'hystérèse améliorés sans pénalisation de la rigidité.

Le fort redressement à cru (augmentation de la contrainte aux forts allongements) peut
25 se traduire par un potentiel de cristallisation sous tension plus fort et donc une amélioration de la performance de la composition dans les postes tels que les nappes carcasses (tenue ou maintien de l'écart des fils par exemple).

L'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins :
30

- une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel,
- une charge renforçante,
- un système de réticulation,

caractérisée en ce que ledit caoutchouc naturel est un coupage (i) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale et (ii) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale et ayant un indice de plasticité initiale, P0, inférieur à 20, en des proportions massiques (i) :(ii) allant de 90 :10 à 20 :80.

Avantageusement, ledit caoutchouc naturel est un coupage (i) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale et (ii) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale et ayant un indice de plasticité initiale, P0, inférieur à 20, en des proportions massiques (i) :(ii) allant de 90 :10 à 30 :70, plus avantageusement allant de 70 :30 à 30 :70, plus avantageusement allant de 60 :40 à 40 : 60, plus avantageusement de 50 :50.

La composition de caoutchouc comprend avantageusement entre 30 et 100 pce de charge renforçante. La charge renforçante est avantageusement du noir de carbone ou une charge inorganique renforçante ou un coupage de ces charges.

Avantageusement, le noir de carbone représente plus de 50% en masse de la charge renforçante.

Lorsqu'elle contient une charge inorganique renforçante, la composition de caoutchouc comprend également un agent de couplage.

En particulier, la charge inorganique renforçante est une silice.

En particulier, la charge renforçante est du noir de carbone.

La matrice élastomérique peut comprendre un autre élastomère diénique. Avantageusement, la matrice élastomérique comprend plus de 50 pce de caoutchouc naturel, plus avantageusement 100 pce.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) sélectionner un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale ;
- b) sélectionner un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale et ayant un indice de plasticité initiale, P0, inférieur à 20 ;

- 5 c) incorporer à la matrice élastomérique, comprenant un mélange des caoutchouc naturels sélectionnés aux étapes a) et b), dans un rapport massique caoutchouc de l'étape a) : caoutchouc de l'étape b) allant de 90 :10 à 20 :80, au cours d'une première étape dite non productive, les autres ingrédients de la composition, à l'exception du système de réticulation en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110 et 190°C ;
- 10 d) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- e) incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
- 15 f) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C

20 L'invention a également pour objet un composant de pneumatique comprenant une composition selon l'invention, avantageusement comprenant en outre des éléments de renforcement filaire. Ledit composant est avantageusement choisi parmi la nappe carcasse et les nappes de sommet.

25 L'invention a également pour objet un pneumatique comprenant un composant selon l'invention.

30 L'invention a également pour objet l'utilisation de caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale, et de caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale et ayant un indice de plasticité initiale, P0, inférieur à 20, en coupage pour améliorer la processabilité, les propriétés à cru, l'hystérèse d'une composition de caoutchouc, sans détérioration de la rigidité. Une telle composition de caoutchouc est ensuite particulièrement adaptée pour être utilisée dans un composant de pneumatique comprenant ladite composition de caoutchouc et des éléments de renforcement filaire.

30 DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1) : dérivée première du signal de l'indice de réfraction (trait discontinu), obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS du caoutchouc naturel de RRIM600

Figure 2) : dérivée première du signal de l'indice de réfraction (trait discontinu), obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS du latex PB217

I – MESURES ET TESTS UTILISES

5

A) Chromatographie SEC-MALS :

Les échantillons de caoutchouc naturel ont été mis en solution dans un solvant (THF) pendant 7 jours à 30 °C à une concentration de 2mg/mL. La partie soluble, après passage sur tamis de 1µm, a été injectée dans des colonnes de la SEC MALS (Steric Exclusion Chromatography + Multiangle Light Scattering Detector) selon le protocole décrit par Kim (2009)³ (Kim, Chandy; Sainte-Beuve, Jérôme; Guilbert, Stéphane; Bonfils, Frédéric. Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS. European Polymer Journal vol. 45 issue 8 August, 2009. p. 2249-2259).

Le système de détection est double : un détecteur réfractométrique différentiel de concentration et un MALS, un détecteur multiangle de diffusion de la lumière sensible à la variation de l'intensité diffusée selon la taille des objets. Les données brutes des détecteurs sont exportées et sont traitées dans le tableur EXCEL pour le calcul et l'expression graphique de la dérivée première.

20

B) Plasticité Mooney (avant cuisson) :

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une 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 plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre). Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée

30

C) Courbe force allongement (avant cuisson) :

La courbe de force allongement à cru est réalisée sur une éprouvette, de mélange cru, en forme d'haltère grâce à une machine de traction, L'éprouvette comporte deux extrémités reliées entre elles par une tige d'épaisseur E de 2,5mm, de longueur L 26mm et de largeur W 6mm. L'éprouvette subit une traction simple, à la vitesse de 100 mm/min par déplacement d'un mors d'une machine de traction de dénomination commerciale « INSTRON 4501 » par rapport à un mors fixe de ladite machine, lesdits mors enserrant lesdites extrémités avec une même pression de serrage de 2 bars.

Pour chaque éprouvette, les paramètres suivants sont calculés :

- 10 - Déformation relative α (%) = $100 \times D/L$ (D étant le déplacement dudit mors mobile en millimètres (mm) mesuré par le capteur de la machine au cours de chaque essai et L = 26 mm est la longueur initiale de l'éprouvette)
- Contrainte apparente F/S_0 (MPa) qui représente le rapport de la force F (en N) mesurée par le capteur de la machine, sur la section initiale S_0 de l'éprouvette ($S_0 = W.E$ en mm^2 , W= 6 mm et E = 2, 5 mm l'épaisseur de l'éprouvette avant la traction)
- 15

L'expérimentation est réalisée à une température de 23°C et à un taux d'humidité de 50%.

- Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée
- 20

D) Propriétés dynamiques (après cuisson)

- 25 Les propriétés dynamiques G^* et $\tan(\delta)$ max sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D 5992 - 96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température selon la norme ASTM D 1349 - 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête à crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0.1 % (cycle retour). Le résultat exploité est le facteur de perte, $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée ($\tan(\delta)_{\text{max}}$). Les valeurs de $\tan(\delta)_{\text{max}}$ données ci-après sont mesurées à 60°C.
- 30

Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

5

E) Indice de plasticité initiale (plasticité Wallace)

Une éprouvette en forme de disque est comprimée entre les plateaux parallèles d'un Plastimètre, de façon à atteindre une épaisseur fixe de 1 millimètre. L'éprouvette est maintenue ainsi pendant 15 secondes pour atteindre une température d'équilibre voisine de celle des plateaux. Elle est ensuite soumise à une force de compression constante de 100 N durant 15 secondes. L'épaisseur finale de l'éprouvette (en centièmes de mm) est considérée comme une mesure de plasticité.

Préparation des éprouvettes :

- L'écartement des cylindres du mélangeur devra être réglé de façon à obtenir une feuille d'épaisseur finale d'environ 1,7 mm.
- Prélever une prise d'essai et la passer deux fois (en repliant la feuille entre les passages) entre les cylindres d'un mélangeur
- Replier immédiatement la feuille obtenue.
- A l'aide de l'emporte-pièce, découper trois pastilles dans la feuille repliée ayant une épaisseur comprise entre 3,0 mm et 3,8 mm.
- Après refroidissement des pastilles pendant 30 minutes, la mesure de plasticité doit être effectuée dans un délai n'excédant pas 4 heures.

L'indice de plasticité initiale (P0), est la valeur médiane des mesures obtenues avec les trois éprouvettes analysées.

25

II – Description détaillée

Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins :

- une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel,
- une charge renforçante,
- un système de réticulation,

30

tel que décrit en détail ci-après.

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

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

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

Par ailleurs, le terme « pce » signifie au sens de l'invention, partie en poids pour cent parties d'élastomère total.

Par « caoutchouc naturel à distribution de masses moléculaires bimodale », on entend, au sens de l'invention, un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale. On pourra également le dénommer « caoutchouc naturel bimodal ».

Par « caoutchouc naturel à distribution de masses moléculaires unimodale », on entend, au sens de l'invention, un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale. On pourra également le dénommer « caoutchouc naturel unimodal ».

Par « plasticité initiale », on entend, au sens de l'invention, la plasticité Wallace du caoutchouc naturel, telle que mesurée par le protocole selon l'invention.

Par « coupage », on entend, au sens de l'invention le mélange de caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale et de caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire unimodale ayant en outre un indice de plasticité initiale inférieur à 20.

II-1. Elastomère diénique

30 Caoutchouc naturel (NR : Natural Rubber)

L'invention se caractérise par l'utilisation en coupage de caoutchoucs naturels sélectionnés selon leur distribution de masses moléculaires. Cette distribution de masses moléculaires est observée par chromatographie SEC-MALS.

Afin de discriminer plus facilement les caoutchoucs naturels ayant une distribution de masses moléculaires unimodale ou bimodale, une dérivée première a été appliquée en tout point du signal RI (indice de réfraction) sur un pas de 24 points. La dérivée exacerbe les changements de pentes du signal RI. Ainsi lors d'une évolution linéaire, la dérivée sera constante et lors d'une rupture de pente (changement de population) la dérivée s'inverse.

La présence de plusieurs populations dans la distribution de masse se caractérise par des pics sur le graphique de la dérivée première.

Au sens de la présente invention, un caoutchouc naturel a une distribution de masses moléculaires bimodale lorsque sur le graphique de la dérivée première du signal de l'indice de réfraction, obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS, on observe deux pics distincts. Chaque pic comprend une pente ascendante, un sommet et une pente descendante. Sur la figure 1, l'espace entre le début de la pente ascendante et la fin de la pente descendante de chaque pic est signalé par une double-flèche.

Le caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires bimodale peut être issu d'un latex obtenu par coagulation naturelle ou par coagulation chimique, en particulier coagulation acide, par exemple à l'acide acétique.

Le latex peut être, en particulier et de façon non limitative, pourvu que la distribution soit bimodale au sens de l'invention, issu des récoltes des variétés d'*Hevea brasiliensis* suivantes : RRIM600, GT1, CDC429, PR107....

Au sens de la présente invention, un caoutchouc naturel a une distribution de masses moléculaires unimodale lorsque sur le graphique de la dérivée première du signal de l'indice de réfraction, obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS, on observe un seul pic distinct.

Le caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires unimodale peut être issu d'un latex obtenu par coagulation naturelle ou par coagulation chimique, en particulier coagulation acide, par exemple à l'acide acétique.

Le latex peut être, en particulier et de façon non limitative, pourvu que la distribution soit unimodale au sens de l'invention, issu des récoltes des variétés d'*Hevea brasiliensis* suivantes : PB217, CDC312,....

Dans la composition, le caoutchouc naturel est un coupage comprenant de 20% à 90% en poids, avantageusement de 30% à 90% en poids, plus avantageusement de 30% à 70% en poids, plus avantageusement de 40% à 60% en poids, encore plus avantageusement

50% en poids, par rapport au poids total du coupage, de caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale.

Dans la composition, le caoutchouc naturel est un coupage comprenant de 10% à 80% en poids, avantageusement de 10% à 70% en poids, plus avantageusement de 30% à 70% en poids, plus avantageusement de 40% à 60% en poids, encore plus avantageusement 50% en poids, par rapport au poids total du coupage, de caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale et ayant un indice de plasticité initiale inférieur à 20.

10 L'utilisation d'un caoutchouc naturel bimodal va permettre de conférer de bonnes propriétés à cru à une composition de caoutchouc le comprenant. Il semble qu'une teneur en caoutchouc naturel bimodal de 20% en poids, par rapport au poids total du coupage, soit suffisante pour que la composition de caoutchouc finale ait des propriétés de redressement à cru améliorées, par rapport au témoin qui est une gomme plastifiée comprenant un caoutchouc naturel résultant d'un mélange de plusieurs latex non sélectionnés spécifiquement.

15 L'utilisation d'un caoutchouc naturel unimodal, ayant en outre un indice de plasticité initiale inférieur à 20, va permettre de conférer de bonnes propriétés de processabilité, vue notamment au travers du Mooney, à une composition de caoutchouc le comprenant.

D'une manière surprenante et forte intéressante, le coupage de ces deux caoutchoucs sélectionnés va permettre de combiner les effets respectifs de chacun de ces caoutchoucs et ainsi d'obtenir un compromis entre la processabilité et les propriétés à cru. On utilise comme témoin une gomme plastifiée, T0, comprenant un caoutchouc naturel résultant d'un mélange de plusieurs latex non sélectionnés spécifiquement. Ce caoutchouc naturel a préalablement subi une étape de plastification, la plastification consistant en un travail mécanique du matériau permettant une diminution de sa viscosité.

En fonction du compromis recherché, l'homme du métier fera ensuite varier les proportions respectives entre les deux caoutchoucs naturels sélectionnés.

30 On a constaté que seul un caoutchouc naturel unimodal ayant un indice de plasticité initiale inférieur à 20 permet d'améliorer la processabilité, vue au travers du Mooney, d'une composition le comprenant. L'indice de plasticité initiale du caoutchouc naturel unimodal est

avantageusement inférieur à 15. L'indice de plasticité initiale du caoutchouc naturel unimodal est avantageusement compris entre 5 et 20, plus avantageusement compris entre 5 et 15.

En complément avec le caoutchouc naturel, les compositions de l'invention peuvent
5 contenir des élastomères diéniques, avantageusement autres qu'isopréniques, de préférence à titre minoritaire en poids (i.e., pour moins de 50 pce). Le caoutchouc naturel tel que décrit précédemment représente plus préférentiellement 60 à 100% en poids du total d'élastomères diéniques, soit 60 à 100 pce (pce = parties en poids pour cent parties d'élastomère).

Le caoutchouc naturel tel que décrit précédemment, est préférentiellement utilisé seul,
10 c'est-à-dire sans mélange avec un autre élastomère diénique ou polymère.

Autre élastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères
15 diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Dans le présent cadre, cet autre élastomère n'est pas un caoutchouc naturel.

Les élastomères diéniques, de manière connue, peuvent être classés en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Par
20 élastomère diénique "essentiellement insaturé", on entend un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans cette définition et peuvent être
25 qualifiés au contraire d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

30 Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

(a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine
5 ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les
10 versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-
15 dessus.

Plus préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères de butadiène, les différents copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. De
20 tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), que ces derniers soient préparés par polymérisation en émulsion (ESBR) comme en solution (SSBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

25

Parmi les polybutadiènes, conviennent en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%. Parmi les polyisoprènes de synthèse, conviennent en particulier les cis-1,4- polyisoprènes, de préférence ceux ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4
30 supérieur à 90%. Parmi les copolymères de butadiène ou d'isoprène, on entend en particulier les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins l'un de ces deux monomères avec un ou plusieurs composés vinyle-aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone. A titre de composés vinyle-aromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, meta-,

paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène. Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% d'unités diéniques et entre 1% et 80% d'unités vinyle-aromatique.

5

On peut utiliser un élastomère isoprénique autre que le caoutchouc naturel, c'est-à-dire un homopolymère ou copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Le polyisoprène de synthèse est de préférence du type cis-1,4. Parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

15

A titre d'élastomères diéniques autres qu'isopréniques, on citera notamment tout élastomère diénique du type insaturé choisi en particulier dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), en particulier les polybutadiènes cis-1,4 ou 1,2-syndiotactique et ceux ayant une teneur (% molaire) en unités- 1,2 comprise entre 4% et 80%, et les copolymères de butadiène, notamment les copolymères de styrène-butadiène (SBR), et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40% en poids, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 30% et 80%, les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR), et les mélanges de ces différents élastomères (BR, SBR et SBIR).

25

Les compositions de l'invention peuvent contenir :

- un mélange de caoutchoucs naturels tel que décrit précédemment à titre de seuls élastomères diéniques, ou
- un mélange de caoutchoucs naturels tel que décrit précédemment, et d'au moins un autre élastomère diénique,

30

le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

5 II.2. Charge renforçante :

La composition de l'invention comporte tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un
10 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
15 20 et 150 nm.

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
20 carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), 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.

25

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage
30 intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise

généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$, notamment entre 60 et $300\text{ m}^2/\text{g}$. A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6 610 261 et US 6 747 087.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

25

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par

30

exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

5 Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue 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, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme
10 française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale est compris entre 30 et 100 pce. En deçà de 30 pce, le renforcement de la composition de caoutchouc est insuffisant pour apporter un niveau de cohésion ou de résistance à l'usure adéquats du composant
15 caoutchouteux du pneumatique comprenant cette composition. De manière encore plus préférentielle, le taux de charge renforçante totale est d'au moins 40 pce. Au-delà de 100 pce, il existe un risque d'augmentation de l'hystérèse et donc de la résistance au roulement des pneumatiques. Pour cette raison, le taux de charge renforçante totale est de préférence dans un domaine allant de 40 à 80 pce, notamment pour un usage dans une
20 nappe carcasse et une nappe de sommet de pneumatique.

Le noir de carbone représente avantageusement plus de 50% en masse de la charge renforçante. En particulier, la charge renforçante est avantageusement du noir de carbone (100% en masse).

25

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des
30 organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

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

5 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂ ou le disulfure de
10 bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

15

A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R² = OH dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210),
20 et WO2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera les silanes porteurs d'au moins une
25 fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage
30 précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce, plus
5 préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

II.3. Additifs divers :

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir des
10 activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des
15 alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères
20 destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes ou plastifiantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, des promoteurs d'adhésion tels que des
25 composés à base de cobalt, des agents plastifiants, préférentiellement non aromatiques ou très faiblement aromatiques choisis dans le groupe constitué par les huiles naphténiques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les résines hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30 °C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO
30 2007/017060, et les mélanges de tels composés.

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation à base de soufre et d'un accélérateur. On peut utiliser tout composé susceptible d'agir comme

accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, en particulier ceux choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl- 2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, du procédé décrit ci-après, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Dans le cas d'une utilisation de la composition de l'invention en bande de roulement de pneumatique, le taux de soufre est par exemple compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire entre 0,5 et 5,0 pce.

II.4. Fabrication de la composition de caoutchouc :

Les caoutchoucs naturels sont tout d'abord sélectionnés. Ainsi, on sélectionne

- a) un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale ;
- b) un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, unimodale et un indice de plasticité initiale inférieur à 20 ;

Avantageusement, les caoutchoucs des étapes a) et b) sont destinés à être ensuite utilisés en coupage dans des proportions massiques, caoutchouc de l'étape a) : caoutchouc de l'étape b) allant de 90 :10 à 20 :80, avantageusement allant de 90 :10 à 30 :70, plus avantageusement allant de 70 :30 à 30 :70, encore plus avantageusement allant de 60 :40 à 40 :60, encore plus avantageusement de 50 :50.

Avantageusement, les caoutchoucs des étapes a) et b) ne subissent pas de plastification subséquente ; la plastification consistant en un travail mécanique de la matrice permettant une diminution de sa viscosité.

Ensuite, la composition de caoutchouc conforme à l'invention à base d'au moins une matrice élastomérique comprenant les caoutchoucs des étapes a) et b), une charge renforçante est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») 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 (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.

Le procédé pour préparer la composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend les étapes suivantes :

- i. incorporer à la matrice élastomérique comprenant les caoutchoucs des étapes a) et b), au cours d'une première étape dite non productive, la charge renforçante, ainsi que les autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110 et 190°C ;
- ii. refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- iii. incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
- iv. malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

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 pour pneumatique, tel que bandes de roulement, nappes ou autres bandes, sous-couches, divers blocs de caoutchouc, renforcés ou non de renforts textiles ou métalliques, destinés à former une partie de la structure du pneumatique, tout particulièrement sa bande de roulement.

La vulcanisation (ou cuisson) peut ensuite être conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression, 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.

5 L'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" (i.e. avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e. après vulcanisation).

L'invention a également pour objet un composant en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention.

10 L'invention a également pour objet un pneumatique dont au moins un de ses éléments constitutifs est un composant en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention.

EXEMPLES

15

Dans les exemples qui suivent, le caoutchouc naturel est obtenu après coagulation du latex (coagulation chimique ou naturelle). Les coagulums sont séchés pendant 3h à environ 120°C.

20 Caractérisation des gommes :

Les caoutchoucs naturels ont été caractérisés par SEC MALS. Une dérivée première a été appliquée en tout point du signal RI (indice de réfraction) sur un pas de 24 points afin de discriminer la distribution de masses moléculaires. Cette dérivée exacerbe les changements de pentes. Ainsi lors d'une évolution linéaire, la dérivée sera constante et lors d'une rupture de pente (changement de population) la dérivée s'inverse.

25

Les caoutchoucs naturels issus des variétés RRIM600, PR107, CDC429 présentent une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale. La distribution de masses moléculaires pour le caoutchouc naturel issu de la variété RRIM600 est reportée sur la figure 1.

30

Les caoutchoucs naturels issus des variétés PB217, PB235, CDC312 présentent une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale. La distribution de masse moléculaire pour le caoutchouc naturel issu de la variété PB217 est reportée sur la figure 2.

Les caoutchoucs naturels utilisés dans les exemples n'ont pas subi d'étape préalable de plastification.

EXEMPLE 1 :

5

Préparation des compositions :

On utilise comme témoin T0.1, une gomme plastifiée comprenant un caoutchouc naturel résultant d'un mélange de plusieurs latex non sélectionnés spécifiquement. Ce
10 caoutchouc naturel a préalablement subi une étape de plastification, la plastification consistant en un travail mécanique du matériau permettant une diminution de sa viscosité.

Les compositions sont données dans le tableau suivant. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties d'élastomère (pce).

Composition	T0.1	T3	T1.1	T1.2	C1
NR1(1)	100	-	-	-	-
NR2 (2)	-	100	-	-	-
NR3 (3)	-	-	100	0	50
NR4 (4)	-	-	0	100	50
N234 (5)	48	48	48	48	48
6PPD (6)	2	2	2	2	2
Paraffine	1	1	1	1	1
TMQ (7)	1	1	1	1	1
ZnO (8)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
SAD (9)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CBS (10)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Soufre	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

15

Tableau 1

- (1) NR1 : caoutchouc naturel résultant d'un mélange de plusieurs latex. Ce NR a subi une étape de plastification par traitement mécanique.
- (2) NR2 : Caoutchouc naturel issu de la variété PB235 ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale, et un indice de plasticité initiale, P0, de 37

20

- (3) NR3 : Caoutchouc naturel issu de la variété PB217 ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale, et un indice de plasticité initiale, P0, de 12
- 5 (4) NR4 : Caoutchouc naturel issu de la variété RRIM600 ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale
- (5) Noir de carbone N234
- (6) 6PPD : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylènediamine: antioxydant
- (7) TMQ : 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline
- (8) ZnO : Oxyde de Zinc
- 10 (9) SAD : Acide Stéarique
- (10) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

Dans un mélangeur interne, dont la température de cuve initiale est d'environ 80°C, on introduit les matrices élastomères (les caoutchoucs naturels sélectionnés). Après une minute de mélangeage, l'ensemble des autres composés est introduit.

A 115°C et à 135°C, on effectue un coup de pilon afin d'apporter du chaos dans le mélange (améliore l'homogénéité du mélange). Le mélange ainsi obtenu est récupéré à une température de « tombée » de 165°C après une durée totale de mélangeage d'environ cinq minutes.

Ce mélange est refroidi sur mélangeur externe à température ambiante. Le système de vulcanisation est incorporé au mélange à l'outil à cylindres. Ces compositions sont ensuite calandrées sous forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) pour la mesure de leurs propriétés.

25

Essais de caractérisation – Résultats

A. Mooney

La processabilité des compositions comprenant des caoutchoucs naturels ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale, et différentes plasticités initiales a été vue au travers de la mesure Mooney. Une telle mesure a également été effectuée pour une composition comprenant un coupage de caoutchoucs naturels sélectionnés selon l'invention. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

30

Composition	T0.1	T3	T1.1	T1.2	C1
Plasticité initiale, P0	-	37	12	30	-
Mooney	100	112	76	113	95

Tableau 2

On constate qu'une composition comprenant comme caoutchouc naturel un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale, et un indice de plasticité inférieur à 20 (T1.1) permet d'obtenir un niveau de processabilité, vue au travers du Mooney, amélioré par rapport au témoin.

Au contraire, pour une composition comprenant comme caoutchouc naturel un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale, et un indice de plasticité initiale, P0, de 37 (T3) ou pour une composition comprenant comme caoutchouc naturel un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale (T1.2), aucune amélioration n'est observée, au contraire une dégradation est notée.

Une composition comprenant un coupage selon l'invention (C1) conserve une amélioration de la processabilité, vue au travers du Mooney.

B. propriétés des compositions selon l'invention

Composition	T0.1	T1.1	T1.2	C1
Mooney	100	76	113	95
Allongement Rupture moyen	100	105	93	96
Contrainte Rupture	100	84	179	143
$\Delta G(G*0.1\%-G*50\%)$ MPa à 60°C	100	100	102	84
Tan(δ)max à 60°C	100	105	97	96
G*50% à 60°C	100	96	102	95

Tableau 3

Le mélange de la composition C1 permet d'obtenir un niveau de processabilité, vu au travers du Mooney, quasi identique à celui observé avec un mélange de la composition T0 contenant une gomme plastifiée.

Le mélange de la composition C1 permet d'obtenir un niveau de renforcement à cru, vu au travers de la contrainte rupture très nettement amélioré par rapport à la gomme plastifiée sans pénalisation de l'allongement.

Le mélange de la composition C1 permet d'obtenir un niveau d'hystérèse, vu au travers de ΔG^* ($G^*0.1\%-G^*50\%$) et de $\tan(\delta)_{\max}$, amélioré par rapport à la gomme plastifiée sans pénalisation marquée de la rigidité vue au travers de $G^*50\%$.

EXEMPLE 2 :

Dans cet autre exemple, on a fait varier les quantités respectives des caoutchoucs naturels sélectionnés.

Préparation des compositions :

On utilise comme témoin T0.2, une gomme plastifiée comprenant un caoutchouc naturel résultant d'un mélange de plusieurs latex non sélectionnés. spécifiquement Ce caoutchouc naturel a préalablement subi une étape de plastification, la plastification consistant en un travail mécanique du matériau permettant une diminution de sa viscosité.

Les compositions sont données dans le tableau suivant. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties d'élastomère (pce).

Composition	T0.2	T2.1	T2.2	C2.1	C2.2	C2.3
NR1(1)	100	-	-	-	-	-
NR2.2 (2)	-	100	0	75	50	25
NR2.3 (3)	-	0	100	25	50	75
N234 (4)	48	48	48	48	48	48
6PPD (5)	2	2	2	2	2	2
Paraffine	1	1	1	1	1	1
TMQ (6)	1	1	1	1	1	1
ZnO (7)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
SAD (8)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CBS (9)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Soufre	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

Tableau 4

- (1) NR1 : caoutchouc naturel résultant d'un mélange de plusieurs latex. Ce NR a subi une étape de plastification par traitement mécanique.
- (2) NR2.2 : Caoutchouc naturel issu de la variété CDC312 ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale
- 5 (3) NR2.3 : Caoutchouc naturel issu de la variété CDC429 ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale
- (4) Noir de carbone N234
- (5) 6PPD : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylènediamine: antioxydant
- (6) TMQ : 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline
- 10 (7) ZnO : Oxyde de Zinc
- (8) SAD : Acide Stéarique
- (9) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

15 Dans un mélangeur interne, dont la température de cuve initiale est d'environ 80°C, on introduit les matrices élastomères (les caoutchoucs naturels sélectionnés). Après une minute de mélangeage, l'ensemble des autres composés est introduit.

A 115°C et à 135°C, on effectue un coup de pilon afin d'apporter du chaos dans le mélange (améliore l'homogénéité du mélange). Le mélange ainsi obtenu est récupéré à une
20 température de « tombée » de 165°C après une durée totale de mélangeage d'environ cinq minutes.

Ce mélange est refroidi sur mélangeur externe à température ambiante. Le système de vulcanisation est incorporé au mélange à l'outil à cylindres. Ces compositions sont ensuite calandrées sous forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) pour la mesure de leurs
25 propriétés.

Essais de caractérisation – Résultats

Composition	T0.2	T2.1	T2.2	C2.1	C2.2	C2.3
Propriétés à cru (en base 100 p/r Témoin)						
Mooney	100	112	144	113	124	125
Courbe Force Allongement à cru à 23°C (en base 100 p/r Témoin)						
Allongement Rupture moyen	100	102	99	104	95	92
Contrainte Rupture	100	107	237	124	161	184
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation (en base 100 p/r Témoin)						
Tan(δ) max à 60°C	100	99	86	93	95	89
G*50% à 60°C	100	98	94	98	100	98

Tableau 5

- 5 En faisant varier les proportions respectives en chacun des caoutchoucs sélectionnés, on privilégie soit la processabilité soit les propriétés de redressement à cru.

Bibliographie

- (1) Subramaniam [1972] Gel Permeation Chromatography of Natural Rubber. Rubber Chemistry and Technology. 346-358
- 10 (2) Subramaniam, A. (1993). Characterisation of natural rubber. In "Int Rubb Technol Conf", pp. 18.
- (3) Liengprayoon, S. (2008). Characterization of lipid composition of sheet rubber from *Hevea brasiliensis* and relations with its structure and properties, These Kasetsart university &
- 15 Montpellier Supagro, Montpellier - 206 p

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :
 - a) une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel,
 - b) une charge renforçante,
 - c) un système de réticulation,caractérisée en ce que ledit caoutchouc naturel est un coupage (i) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale et (ii) d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale, et ayant un indice de plasticité initiale inférieur à 20, en des proportions massiques (i) : (ii) allant de 90 : 10 à 20 : 80.
2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ratio massique (i) : (ii) va de 70 : 30 à 30 : 70.
3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 30 et 100 pce de charge renforçante.
4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend un noir de carbone ou une charge inorganique renforçante ou un coupage de ces charges.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le noir de carbone représente plus de 50% en masse de la charge renforçante
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend une charge inorganique renforçante, en particulier une silice, et en ce que la composition comprend un agent de couplage.

7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la charge renforçante est du noir de carbone.
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice élastomérique comprend un autre élastomère diénique.
- 10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice élastomérique comprend plus de 50 pce de caoutchouc naturel, avantageusement 100 pce.
- 15 10. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 20 a) sélectionner un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, bimodale ;
- b) sélectionner un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires, vue en SEC-MALS, unimodale et ayant un indice de plasticité initiale, P0, inférieur à 20 ;
- 25 c) incorporer à la matrice élastomérique, comprenant un mélange des caoutchouc naturels sélectionnés aux étapes a) et b), dans un rapport massique caoutchouc de l'étape a) : caoutchouc de l'étape b) allant de 90 :10 à 20 :80, au cours d'une première étape dite non productive, les autres ingrédients de la composition, à l'exception du système de
- 30 d) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- e) incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
- f) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C
11. Composant de pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Composant de pneumatique selon la revendication 11, comprenant en outre des éléments de renforcement filaire.

5 13. Composant selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que ledit composant est choisi parmi la nappe carcasse et les nappes de sommet.

14. Pneumatique comprenant un composant selon l'une quelconque des revendications 11 à 13.

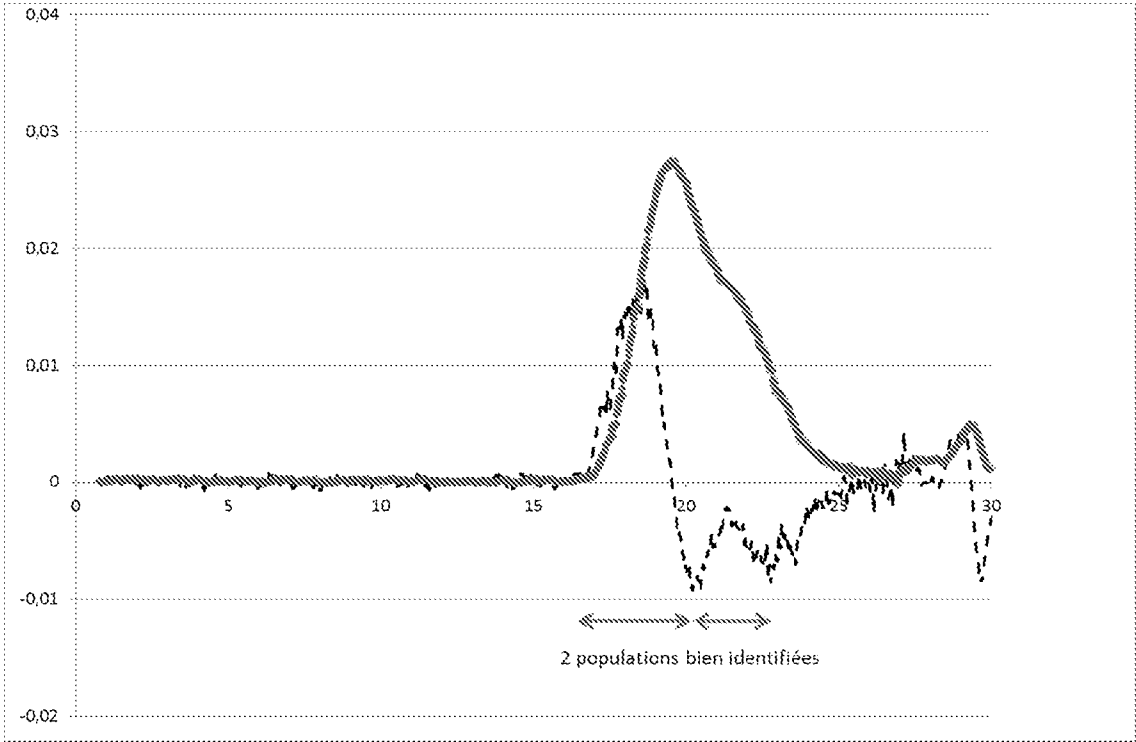


FIGURE 1

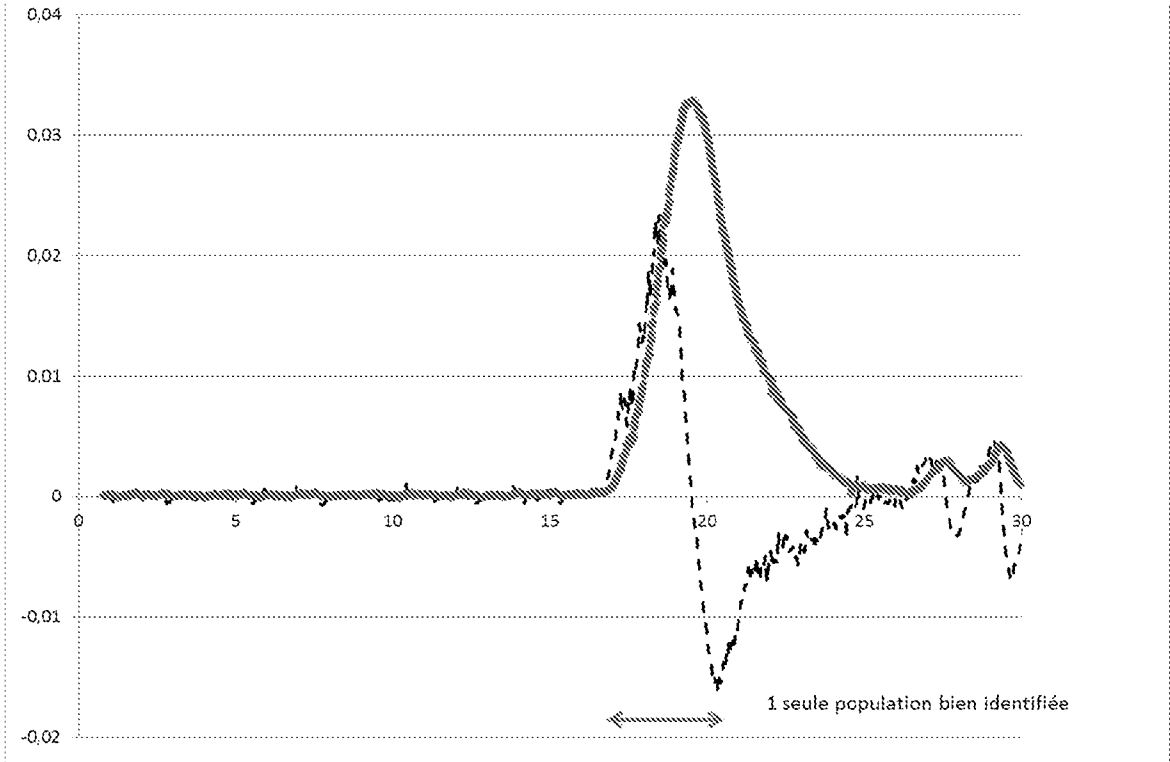


FIGURE 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L7/00 B60C1/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3 005 659 A1 (CABOT CORP [US]) 21 November 2014 (2014-11-21) claims; examples	1-14
A	EP 3 000 843 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 30 March 2016 (2016-03-30) claims; examples	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 2017

Date of mailing of the international search report

21/09/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekelmans, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051853

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 3005659	A1	21-11-2014	AR 096344 A1	23-12-2015
			CN 105324428 A	10-02-2016
			CN 106939091 A	11-07-2017
			DE 112014002480 T5	03-03-2016
			FR 3005659 A1	21-11-2014
			JP 2016519196 A	30-06-2016
			KR 20160009654 A	26-01-2016
			NL 2012845 C	20-07-2015
			NL 2015115 A	12-10-2015
			NL 2016735 A	20-09-2016
			TW 201502199 A	16-01-2015
			US 2016075836 A1	17-03-2016
			WO 2014189826 A1	27-11-2014

EP 3000843	A1	30-03-2016	CN 105283500 A	27-01-2016
			EP 3000843 A1	30-03-2016
			JP 5934677 B2	15-06-2016
			JP 2015000974 A	05-01-2015
			US 2016122517 A1	05-05-2016
			WO 2014203667 A1	24-12-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051853

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L7/00 B60C1/00
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B60C C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 005 659 A1 (CABOT CORP [US]) 21 novembre 2014 (2014-11-21) revendications; exemples -----	1-14
A	EP 3 000 843 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 30 mars 2016 (2016-03-30) revendications; exemples -----	1-14



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 septembre 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/09/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Baekelmans, Didier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051853

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3005659	A1	21-11-2014	AR 096344 A1	23-12-2015
			CN 105324428 A	10-02-2016
			CN 106939091 A	11-07-2017
			DE 112014002480 T5	03-03-2016
			FR 3005659 A1	21-11-2014
			JP 2016519196 A	30-06-2016
			KR 20160009654 A	26-01-2016
			NL 2012845 C	20-07-2015
			NL 2015115 A	12-10-2015
			NL 2016735 A	20-09-2016
			TW 201502199 A	16-01-2015
			US 2016075836 A1	17-03-2016
			WO 2014189826 A1	27-11-2014
EP 3000843	A1	30-03-2016	CN 105283500 A	27-01-2016
			EP 3000843 A1	30-03-2016
			JP 5934677 B2	15-06-2016
			JP 2015000974 A	05-01-2015
			US 2016122517 A1	05-05-2016
			WO 2014203667 A1	24-12-2014