

⑤④ Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc diénique.

②② Date de dépôt : 31.05.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 01.12.23 Bulletin 23/48.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 31.05.24 Bulletin 24/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE
François et MAMMERI Kahina.

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

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



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc diénique.

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des procédés de préparation des compositions de caoutchouc diénique renforcées d'une silice et destinées à être utilisées dans une bande de roulement d'un pneumatique.
- [0002] Idéalement, une bande de roulement doit offrir au pneumatique un très bon niveau de comportement routier sur véhicule automobile. Ce niveau de comportement routier peut être apporté par l'utilisation dans la bande de roulement d'une composition de caoutchouc judicieusement choisie en raison de sa rigidité à cuit plutôt élevée. Pour augmenter la rigidité à cuit d'une composition de caoutchouc, il est connu par exemple d'augmenter le taux de charge ou de réduire le taux de plastifiant dans la composition de caoutchouc ou encore d'introduire des copolymères de styrène et de butadiène à fort taux de styrène dans la composition de caoutchouc. Mais certaines de ces solutions ont généralement pour inconvénient d'augmenter l'hystérèse de la composition de caoutchouc.
- [0003] La Demanderesse a décrit dans le document WO2015059274 que l'introduction d'un composé 1,3-dipolaire qui contient un dipôle oxyde de nitrile et une fonction imidazole N-substituée dans des compositions de caoutchouc diénique renforcées d'une silice permet de diminuer significativement leur hystérèse sans diminuer leur rigidité à cuit.
- [0004] Cherchant à augmenter davantage la rigidité de ces compositions de caoutchouc, la Demanderesse a découvert un nouveau procédé de préparation d'une composition de caoutchouc qui atteint ce but sans dégrader leur propriété d'hystérèse.
- [0005] Ainsi un objet de l'invention est un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc qui comprend une matrice élastomère, un agent de modification qui comprend un dipôle oxyde de nitrile et une fonction imidazole N-substituée, une charge renforçante qui comprend plus de 50% en masse d'une silice, un agent de couplage silane et un système de vulcanisation, lequel procédé comprend les étapes successives suivantes a, b, c et d :
- a) incorporer à la matrice élastomère au cours d'une étape dite non productive l'agent de modification, la charge renforçante et l'agent de couplage silane en malaxant jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C,
 - b) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
 - c) incorporer ensuite le système de vulcanisation,
 - d) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,
- caractérisé en ce que la matrice élastomère comprend du caoutchouc naturel et un

élastomère diénique synthétique et en ce que le procédé comprend une étape de malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule préalablement à l'étape a).

Description détaillée

- [0006] 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).
- [0007] 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.
- [0008] 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.
- [0009] Dans la présente invention, on entend par matrice élastomère l'ensemble des élastomères de la composition de caoutchouc.
- [0010] L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties de la matrice élastomère.
- [0011] Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique" synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère qui est autre que le caoutchouc naturel et qui est constitué au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone,

conjuguées ou non).

[0012] On entend particulièrement par élastomère diénique synthétique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

(a) - tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, autre que le caoutchouc naturel;

(b) - tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, et d'au moins un autre monomère.

[0013] Par copolymère d'un diène, conjugué ou non, et d'au moins un autre monomère, il faut comprendre un copolymère d'un diène et d'un ou plusieurs autre(s) monomère(s). Comme autre monomère on peut citer l'éthylène, une oléfine et un diène, conjugué ou non, différent du premier diène.

[0014] A titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 24 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes ayant 4 à 12 atomes de carbone, plus particulièrement le 1,3-butadiène et l'isoprène.

[0015] A titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone. On entend par α -monooléfine aliphatique une α -oléfine aliphatique qui contient une seule double liaison. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène. A titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

[0016] Plus particulièrement, l'élastomère diénique synthétique utile aux besoins de l'invention est :

(a') - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué autre que le caoutchouc naturel, notamment 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 vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

[0017] Les élastomères diéniques synthétiques utiles aux besoins de l'invention sont choisis préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.

[0018] Les élastomères diéniques synthétiques utiles aux besoins de l'invention peuvent contenir une huile dite huile d'extension qui est généralement introduite à la fin du procédé de synthèse de l'élastomère et sont alors désignés sous l'appellation d'élastomères étendus à l'huile. De manière connue, les élastomères contiennent généralement des antioxydants, habituellement introduits à la fin de leur procédé de synthèse.

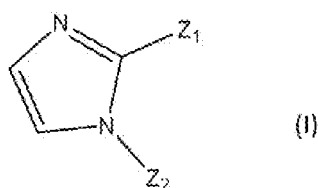
[0019] De préférence, le taux de caoutchouc naturel dans la composition de caoutchouc est

supérieur à 50 parties en poids pour cent parties de la matrice élastomère, pce, et inférieur à 90 pce et le taux de l'élastomère diénique synthétique dans la composition de caoutchouc est supérieur à 10 pce et inférieur à 50 pce.

[0020] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique synthétique est préférentiellement un SBR. A titre de SBR peut convenir tout SBR contenant de 1 à 40% en poids de styrène, notamment de 15% à 35% en poids de styrène. L'élastomère diénique synthétique est plus préférentiellement un SBR solution (SSBR). De préférence, le taux total de caoutchouc naturel et de SBR est égal à 100 pce ; en d'autres termes, les élastomères de la matrice élastomère sont préférentiellement le caoutchouc naturel et un SBR.

[0021] L'agent de modification est typiquement un composé 1,3-dipolaire qui contient un dipôle oxyde de nitrile et une fonction imidazole N-substituée.

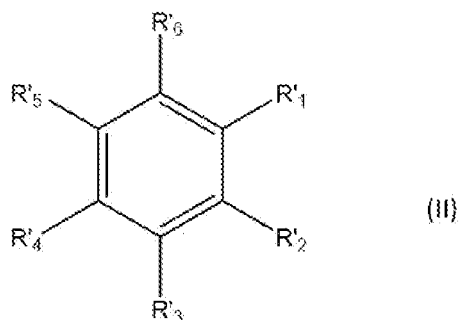
[0022] La fonction imidazole N-substituée est préférentiellement de formule (I) dans laquelle le symbole Z_1 représente un atome d'hydrogène ou un alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, le symbole Z_2 désigne un rattachement au dipôle oxyde de nitrile. On entend par rattachement au dipôle oxyde de nitrile une liaison ou un groupe qui permet de relier de façon covalente le cycle à 5 membres de la fonction imidazole au dipôle.



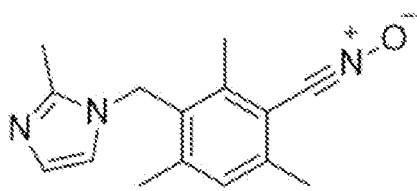
[0023] L'alkyle représenté par Z_1 contient préférentiellement 1 à 3 atomes de carbone, plus préférentiellement est méthyle.

[0024] De préférence, l'agent de modification est un oxyde de nitrile aromatique, composé comprenant un groupe aromatique substitué par un dipôle oxyde de nitrile et par un groupe contenant la fonction imidazole N-substituée.

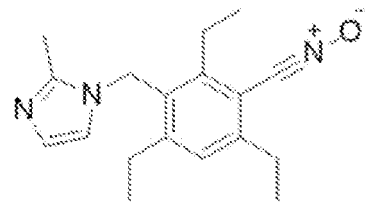
[0025] Avantageusement, l'agent de modification est un composé qui contient un motif de formule (II) dans laquelle R'_1 représente le dipôle oxyde de nitrile, un des symboles R'_2 à R'_6 représente un groupe saturé ayant 1 à 6 atomes de carbone et lié de façon covalente à l'un des atomes d'azote du cycle à 5 membres de la fonction imidazole N-substituée, les autres symboles, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un substituant.



- [0026] Le substituant dans la formule (II) peut être tout groupe tant qu'il ne réagit pas avec le dipôle. Le substituant dans la formule (II) peut former avec le substituant du carbone voisin un cycle. De préférence, le substituant dans la formule (II) est un alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, préférentiellement méthyle ou éthyle, plus préférentiellement méthyle.
- [0027] Le groupe saturé dans la formule (II) permet de lier de façon covalente la fonction imidazole au noyau benzénique substitué notamment par le dipôle oxyde de nitrile. Il peut contenir un ou plusieurs hétéroatomes. Il contient préférentiellement 1 à 3 atomes de carbone. Le groupe saturé dans la formule (II) est de préférence un alcanediyle, de manière plus préférentielle un alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, de manière encore plus préférentielle un méthanedyle.
- [0028] Dans la formule (II), R'_2 et R'_6 sont préférentiellement différents d'un atome d'hydrogène. De préférence, R'_2 , R'_4 et R'_6 sont tous différents d'un atome d'hydrogène et sont identiques. R'_2 , R'_4 et R'_6 sont plus préférentiellement des alkyles ayant 1 à 3 atomes de carbone, encore plus préférentiellement des méthyles.
- [0029] Dans la formule (II), R'_3 et R'_5 sont préférentiellement chacun un atome d'hydrogène.
- [0030] La synthèse du composé 1,3-dipolaire peut 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.
- [0031] Avantagusement, le composé 1,3-dipolaire est le composé 2,4,6-triméthyl-3-((2-méthyl-1*H*-imidazol-1-yl)méthyl)benzo-nitrile oxyde de formule (III) ou le composé 2,4,6-triéthyl-3-((2-méthyl-1*H*-imidazol-1-yl)méthyl)benzo-nitrile oxyde de formule (IV), plus avantagusement le composé de formule (III).



(III)



(IV)

[0032] La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g. Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/p₀ : 0.05 à 0.17]. Les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.

[0033] On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil ® 5000GR », « Ultrasil ® 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil ® 1085GR », « Zeosil® 1115 MP », « Zeosil® 1165MP », « Zeosil® Premium 200MP », « Zeosil® HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil ® VN2GR », « Ultrasil ® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

[0034] La charge renforçante peut comprendre tout type de charge dite renforçante autre que la silice, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple un noir de

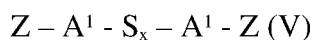
carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série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

- [0035] La silice représente plus de 50% en masse de la charge renforçante. En d'autres termes, la proportion de silice dans la charge renforçante est supérieure à 50% en poids du poids total de la charge renforçante. De manière préférentielle, la silice représente plus de 85% en masse de la charge renforçante.
- [0036] Le taux total de charge renforçante peut varier dans un large domaine, par exemple de 30 pce à 150 pce. Selon un premier mode de réalisation, le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de 30 pce à 60 pce. Selon un deuxième mode de réalisation, le taux total de charge renforçante varie dans un domaine allant de plus de 60 pce à 150 pce. Le premier mode de réalisation est préféré au deuxième mode de réalisation pour un usage de la composition de caoutchouc dans une bande de roulement ayant une très faible résistance au roulement. L'une quelconque de ces plages de taux total de charge renforçante peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.
- [0037] Pour coupler la silice à l'élastomère diénique fortement saturé fonctionnel, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison), un silane, au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge in-

organique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

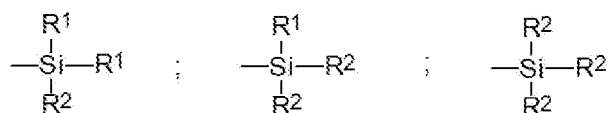
[0038] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane », les oligomères ayant au moins un motif mercaptosilane bloqué, au moins un motif mercaptosilane et au moins un groupe hydroxyalcoxysilyle ou dialcoxysilyle cyclique commercialisés par la société Momentive sous la dénomination « NXT-Z ». Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits.

[0039] Les silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, sont par exemple décrits dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650). Conviennt en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (V)



dans laquelle :

- x est un entier de 2 à 8, de préférence de 2 à 5 ;
- les symboles A^1 , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C_1 - C_{18} ou un groupement arylène en C_6 - C_{12} , plus particulièrement un alkylène en C_1 - C_{10} , notamment en C_1 - C_4 , en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , cycloalkyle en C_5 - C_{18} ou aryle en C_6 - C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1 - C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1 - C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle),
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, re-

présentent un groupe alcoyle en C₁-C₁₈ ou cycloalcoyle en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alcoyles en C₁-C₈ et cycloalcoyles en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alcoyles en C₁-C₄, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

- [0040] La dénomination en C_n-C_m qualifiant un groupe fait référence au nombre d'atomes de carbone constitutifs du groupe qui contient n à m atomes de carbone, n et m étant des nombres entiers avec m supérieur à n.
- [0041] Dans le cas d'un mélange d'alcoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (6) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alcoxysilanes disulfurés (x = 2).
- [0042] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alcoyl(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 bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂.
- [0043] Les POSS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore les polysulfures d'hydroxysilane sont par exemple décrits dans les demandes de brevets WO 02/30939 (ou US 6,774,255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210). Les mercaptosilanes, bloqués ou non, sont par exemple décrits 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.
- [0044] Dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention, le taux de l'agent de couplage silane est ajusté par l'homme du métier selon la structure chimique de l'agent de couplage, selon la surface spécifique de la silice utilisée dans la composition de caoutchouc et selon le taux de silice dans la composition de caoutchouc. Il est préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 15 pce, plus préférentiellement de 1.5 à 10 pce, encore plus préférentiellement de 2 à 8 pce.
- [0045] La composition de caoutchouc conforme à l'invention a pour autre caractéristique essentielle de contenir un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système de réticulation à base de soufre. Le soufre est typiquement apporté sous forme de soufre moléculaire ou d'un agent donneur de soufre, de préférence sous forme moléculaire. Le soufre sous forme moléculaire est aussi désigné sous l'appellation de soufre moléculaire. On entend par donneur de soufre tout composé qui libère des atomes de soufre, combinés ou pas sous la forme d'une chaîne polysulfure, aptes à s'insérer dans

les chaînes polysulfures formés au cours de la vulcanisation et pontant les chaînes élastomères. Au système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0.5 et 4 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0.5 et 5 pce. Ces taux préférentiels peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

[0046] On peut utiliser comme accélérateur de vulcanisation (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides pour ce qui est des accélérateurs primaires, du type thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates pour ce qui est des accélérateurs secondaires. A titre d'exemples d'accélérateurs primaires, on peut citer notamment les composés sulfénamides tels que la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), la N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), la N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), et les mélanges de ces composés. L'accélérateur primaire est préférentiellement une sulfénamide, plus préférentiellement la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide. A titre d'exemple d'accélérateurs secondaires, on peut citer notamment les disulfures de thiurame tels que le disulfure de tétraéthylthiurame, le disulfure de tétrabutylthiurame ("TBTD"), le disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBZTD") et les mélanges de ces composés. L'accélérateur secondaire est préférentiellement un disulfure de thiurame, plus préférentiellement le disulfure de tétrabenzylthiurame.

[0047] La vulcanisation est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

[0048] La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, notamment des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des plastifiants tels que des huiles ou des résines plastifiantes. Ces additifs sont généralement incorporés dans la composition de caoutchouc avant l'étape b) du procédé conforme à l'invention, par exemple au cours de l'étape a).

[0049] La composition de caoutchouc est fabriquée typiquement dans des mélangeurs ap-

propriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure bien connue de l'homme du métier : une phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le soufre ou le donneur de soufre et l'accélérateur de vulcanisation.

- [0050] A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermo-mécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les ingrédients nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la phase non-productive, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.
- [0051] Selon l'invention, il est procédé à une étape de malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule avant de procéder à l'étape a). Le malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule préalablement à l'étape a) signifie que les élastomères de la matrice élastomère sont malaxés ensemble avant l'étape a). De préférence, le malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule est réalisé jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 80°C et 160°C, préférentiellement allant de 110°C à 130°C. Le malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule a lieu typiquement dans un mélangeur interne usuel qui peut être aussi utilisé pour procéder à l'étape a).
- [0052] L'agent de modification est ajouté à la matrice élastomère pour y être incorporé et pour réagir avec la matrice élastomère par une réaction de greffage selon une cycloaddition [3+2] du dipôle sur les unités diéniques de la matrice élastomère. De préférence, dans l'étape a) l'agent de modification est incorporé à la matrice élastomère avant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc.
- [0053] Selon une première variante, l'incorporation de l'agent de modification est réalisée par un malaxage thermomécanique dans un mélangeur interne usuel qui peut être celui utilisé pour le malaxage préalable de la matrice élastomère. Le malaxage thermomécanique est réalisé jusqu'à atteindre une température maximale préférentielle comprise entre 80°C et 160°C, préférentiellement allant de 110°C à 130°C pour permettre à la fois l'incorporation de l'agent de modification dans la matrice

élastomère et le greffage de la totalité ou d'une partie de l'agent de modification sur la matrice élastomère, par exemple 60 à 80% de la quantité ajoutée de l'agent de modification. Le temps de contact entre la matrice élastomère et l'agent de modification au cours du malaxage thermomécanique 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 110°C à 130°C. Le malaxage thermomécanique dans le mélangeur interne peut être suivi d'un malaxage sur un mélangeur externe par exemple pour réaliser un échantillonnage destiné à caractériser le produit résultant du malaxage thermomécanique de la matrice élastomère et de l'agent de modification. Pour réaliser le malaxage sur un mélangeur externe en toute sécurité, il est généralement procédé à une étape de refroidissement du produit extrait du mélangeur interne pour éviter les brûlures lors de sa manipulation.

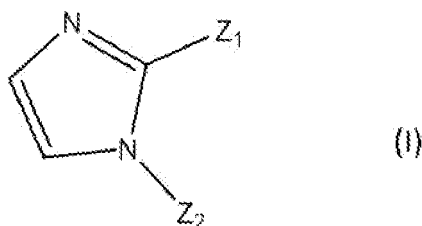
- [0054] Selon une deuxième variante, l'incorporation de l'agent de modification est réalisée sur un mélangeur externe, tel qu'un mélangeur à cylindres, à une température inférieure à 60°C et est suivie d'un traitement thermique, par exemple sous presse ou en étuve, à des températures allant de 80°C à 200°C pour greffer l'agent de modification sur la matrice élastomère.
- [0055] Selon une troisième variante, l'incorporation de l'agent de modification est réalisée sur un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindre à une température supérieure à 60°C et ne nécessite pas un traitement thermique supplémentaire pour greffer l'agent de modification sur la matrice élastomère.
- [0056] La quantité de l'agent de modification ajouté à l'étape a) peut varier dans un domaine compris entre 0 et 3% en mole des unités monomères de la matrice élastomère. Elle est ajustée par l'homme du métier en fonction de la quantité de la silice dans la composition de caoutchouc et en fonction de l'usage de la composition de caoutchouc. Plus une faible hystérèse de la composition de caoutchouc est recherchée, plus la quantité de l'agent de modification est élevée. La quantité de l'agent de modification ajouté à l'étape a) est inférieure préférentiellement à 2%, plus préférentiellement à 1%, encore plus préférentiellement à 0.5% en mole des unités monomères de la matrice élastomère. Elle est supérieure préférentiellement à 0.02%, plus préférentiellement à 0.05% en mole des unités monomères de la matrice élastomère. Aux faibles taux de silice sont associés généralement les plus faibles taux d'agent de modification.
- [0057] La composition de caoutchouc peut être calandree ou extrudée sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable dans un pneumatique. La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (avant réticulation ou après vulcanisation). Elle peut constituer tout ou partie

d'un article semi-fini, en particulier destiné à être utilisé dans un bandage pneumatique ou non pneumatique qui comporte une bande de roulement, notamment dans la bande de roulement du bandage.

- [0058] La composition de caoutchouc fabriquée selon le procédé conforme à l'invention est avantageusement vulcanisée, de préférence à une température supérieure à 110°C, notamment après avoir été extrudée ou calandree sous la forme d'un article semi-fini comme une bande de roulement pour pneumatique.
- [0059] En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 25 :
- [0060] Mode 1 : Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc qui comprend une matrice élastomère, un agent de modification qui comprend un dipôle oxyde de nitrile et une fonction imidazole N-substituée, une charge renforçante qui comprend plus de 50% en masse d'une silice, un agent de couplage silane et un système de vulcanisation, lequel procédé comprend les étapes successives suivantes a, b, c et d :
- a) incorporer à la matrice élastomère au cours d'une étape dite non productive avec l'agent de modification, la charge renforçante et l'agent de couplage silane en malaxant jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110 et 190°C,
 - b) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
 - c) incorporer ensuite le système de vulcanisation,
 - d) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,
- caractérisé en ce que la matrice élastomère comprend du caoutchouc naturel et un élastomère diénique synthétique et en ce que le procédé comprend une étape de malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule préalablement à l'étape a).
- [0061] Mode 2 : Procédé selon le mode 1 dans lequel le malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule est réalisé jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 80°C et 160°C.
- [0062] Mode 3 : Procédé selon le mode 1 ou 2 dans lequel le malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule est réalisé jusqu'à atteindre une température maximale allant de 110°C à 130°C.
- [0063] Mode 4 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans lequel l'agent de modification est incorporé à la matrice élastomère avant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc.
- [0064] Mode 5 : Procédé selon le mode 4 dans lequel l'incorporation de l'agent de modification à la matrice élastomère seule est réalisée par un malaxage thermomécanique dans un mélangeur interne jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 80°C et 160°C, préférentiellement allant de 110°C à 130°C.
- [0065] Mode 6 : Procédé selon le mode 4 dans lequel l'incorporation de l'agent de modification est réalisée dans un mélangeur externe à une température inférieure à 60°C et

est suivie d'un traitement thermique à des températures allant de 80°C à 200°C.

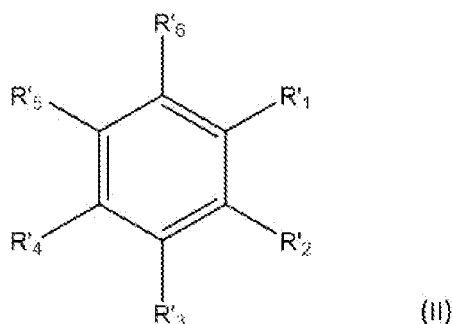
- [0066] Mode 7 : Procédé selon le mode 4 dans lequel l'incorporation de l'agent de modification est réalisée dans un mélangeur externe à une température supérieure à 60°C.
- [0067] Mode 8 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans lequel le taux de caoutchouc naturel dans la composition de caoutchouc est supérieur à 50 parties en poids pour cent parties de la matrice élastomère, pce, et inférieur à 90 pce et le taux de l'élastomère diénique synthétique dans la composition de caoutchouc est supérieur à 10 pce et inférieur à 50 pce.
- [0068] Mode 9 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 8 dans lequel l'élastomère diénique synthétique est un SBR.
- [0069] Mode 10 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 9 dans lequel l'élastomère diénique synthétique est un SBR solution.
- [0070] Mode 11 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans lequel l'élastomère diénique synthétique est un SBR contenant 1 à 40% en poids de styrène.
- [0071] Mode 12 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 11 dans lequel l'élastomère diénique synthétique est un SBR contenant 15 à 35% en poids de styrène.
- [0072] Mode 13 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 12 dans lequel la quantité ajoutée de l'agent de modification à l'étape a) varie dans un domaine compris entre 0 et 3% en mole des unités monomères de la matrice élastomère.
- [0073] Mode 14 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 13 dans lequel la silice représente plus de 85% en masse de la charge renforçante.
- [0074] Mode 15 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 14 dans lequel la fonction imidazole N-substituée est de formule (I) dans laquelle le symbole Z_1 représente un atome d'hydrogène ou un alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, le symbole Z_2 désigne un rattachement au dipôle oxyde de nitrile.



- [0075] Mode 16 : Procédé selon le mode 15 dans lequel l'alkyle représenté par Z_1 contient 1 à 3 atomes de carbone.
- [0076] Mode 17 : Procédé selon le mode 15 ou 16 dans lequel l'alkyle représenté par Z_1 est méthyle.
- [0077] Mode 18 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 17 dans lequel l'agent de modification est un oxyde de nitrile aromatique, composé comprenant un groupe

aromatique substitué par un dipôle oxyde de nitrile et par un groupe contenant la fonction imidazole N-substituée.

- [0078] Mode 19 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 18 dans lequel l'agent de modification est un composé qui contient un motif de formule (II) dans laquelle R'₁ représente le dipôle oxyde de nitrile, un des symboles R'₂ à R'₆ représente un groupe saturé ayant 1 à 6 atomes de carbone et lié de façon covalente à l'un des atomes d'azote du cycle à 5 membres de la fonction imidazole N-substituée, les autres symboles, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un substituant.



- [0079] Mode 20 : Procédé selon le mode 19 dans lequel le groupe saturé est un alcanediyle.
- [0080] Mode 21 : Procédé selon le mode 19 ou 20 dans lequel le groupe saturé est un alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.
- [0081] Mode 22 : Procédé selon l'un quelconque des modes 19 à 21 dans lequel le groupe saturé est un méthantediyle.
- [0082] Mode 23 : Procédé selon l'un quelconque des modes 19 à 22 dans lequel R'₂, R'₄ et R'₆ sont chacun un alkyle.
- [0083] Mode 24 : Procédé selon l'un quelconque des modes 19 à 23 dans lequel R'₂, R'₄ et R'₆ sont chacun méthyle ou éthyle.
- [0084] Mode 25 : Procédé selon l'un quelconque des modes 19 à 24 dans lequel R'₃ et R'₅ sont chacun un atome d'hydrogène.
- [0085] Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

- [0086] Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques $\tan\delta(\max)$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), 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 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la

fréquence de 10Hz, à 60°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le facteur de perte $\tan\delta$ et l'écart de module (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1 et 100% de déformation (effet Payne). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan\delta$ observée, noté $\tan\delta(\max)$. Les résultats sont exprimés en base 100 par rapport à un témoin. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique une grandeur mesurée supérieure à celle du témoin.

[0087] Essais de traction :

Les essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en première élongation les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 100% d'allongement noté MSA100. Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à 23°C $\pm$ 2°C selon la norme NF T 46-002. Les résultats sont exprimés en base 100 par rapport à un témoin. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une grandeur mesurée supérieure à celle du témoin.

[0088] Préparation des compositions de caoutchouc :

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

[0089] La matrice élastomère est un mélange de 75 pce de caoutchouc naturel et de 25 pce d'un SBR. Le SBR est un SBR solution contenant 26% de motif styrène et 56% de motif 1,2 de la partie butadiénique.

[0090] On utilise comme agent de modification un composé 1,3-dipolaire, le 2,4,6-triméthyl-3-((2-méthyl-1H-imidazol-1-yl)méthyl)benzonitrile oxyde dont la synthèse est décrite dans la demande de brevet WO 2015059274.

[0091] Préparation d'une composition de caoutchouc A1 selon un procédé non conforme à l'invention :

On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 110°C, le caoutchouc naturel, le SBR, ensuite la silice, puis l'agent de couplage silane, on malaxe une à deux minutes, puis on ajoute 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-finisher) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0092] Préparation d'une composition de caoutchouc A2 selon un procédé non conforme à l'invention :

Le procédé de préparation de la composition de caoutchouc A2 est identique à celui de A1 à la réserve près qu'un malaxage thermomécanique des deux élastomères est réalisé pendant 30 secondes avant l'ajout de la silice.

[0093] Préparation d'une composition de caoutchouc A3 selon un procédé non conforme à l'invention :

Le procédé de préparation de la composition de caoutchouc A3 est identique à celui de A1 à la réserve que le caoutchouc naturel et le SBR sont chacun au préalable modifiés par un agent de modification selon le mode opératoire suivant :

On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 110°C, l'élastomère à modifier, en l'espèce le caoutchouc naturel ou le SBR, puis l'agent de modification, puis on malaxe pendant deux minutes à 120°C. Le produit résultant est récupéré, refroidi et homogénéisé sur un mélangeur externe (outil à cylindres) à 30°C (15 passes portefeuille).

La quantité d'agent de modification est de 1.13 pce dans le cas du caoutchouc naturel (soit 0.3% molaire des unités monomères du caoutchouc naturel) ; elle est de 1.24 pce dans le cas du SBR (soit 0.3% molaire des unités monomères du SBR).

Il s'ensuit que dans le procédé de A3, la silice et les autres ingrédients de la composition de caoutchouc sont incorporés à la matrice élastomère qui est constitué du caoutchouc naturel modifié et du SBR modifié.

[0094] Préparation d'une composition de caoutchouc A4 selon un procédé non conforme à l'invention :

Le procédé de préparation de la composition de caoutchouc A4 est identique à celui de A3 à la réserve que seul le caoutchouc naturel est au préalable modifié par l'agent de modification (1.13 pce).

[0095] Préparation d'une composition de caoutchouc A5 selon un procédé non conforme à l'invention :

Le procédé de préparation de la composition de caoutchouc A5 est identique à celui de A3 à la réserve que seul le SBR est au préalable modifié par l'agent de modification (1.24 pce au lieu de 1.13 pce, soit 0.3% molaire).

[0096] Préparation d'une composition de caoutchouc A6 selon un procédé conforme à l'invention :

On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en

volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 110°C, le caoutchouc naturel et le SBR, on malaxe pendant 30 secondes, puis on ajoute l'agent de modification (1.13 pce), on malaxe pendant deux minutes à 120°C, puis on ajoute la silice, ensuite l'agent de couplage silane, on malaxe une à deux minutes, puis on ajoute 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 externe (homo-finiisseur) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié pendant 5 à 6 minutes.

[0097] Préparation d'une composition de caoutchouc A7 selon un procédé conforme à l'invention :

Le procédé de préparation de la composition de caoutchouc A7 est identique à celui de A6 à la réserve près 0.75 pce de l'agent de modification sont ajoutés au lieu de 1.13 pce.

[0098] Le procédé de préparation des compositions de caoutchouc A6 et A7 se différencie de celui de A2 en ce qu'un agent de modification est ajouté à la matrice élastomère pour être incorporé à la matrice élastomère et être greffé sur la matrice élastomère.

[0099] 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, soit sous la forme de profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier pour des bandes de roulement.

La réticulation est effectuée à 150°C.

[0100] Les résultats figurent dans le tableau 2.

[0101] [Tableaux1]

Compositions (en pce)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
NR (1)	75	75			75	75	75
SBR (2)	25	25		25		25	25
NR modifié (3)			75	75			
SBR modifié (4)			25		25		
Agent de modification (5)						1.13	0.75
Silice (6)	55	55	55	55	55	55	55
Noir de carbone (7)	3	3	3	3	3	3	3
Agent de couplage silane (8)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
DPG (9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Cire anti-ozone (10)	1	1	1	1	1	1	1
Antioxydant (11)	1	1	1	1	1	1	1
Antioxydant 6PPD (12)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Acide stéarique (13)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ZnO (14)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
Soufre	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
CBS (15)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

- [0102] (1) Caoutchouc naturel
 (2) SBR contenant 26% en poids de styrène et 56% des motifs butadiène en 1,2
 (3) NR modifié selon le mode opératoire décrit dans le procédé de préparation de A3
 (4) SBR modifié selon le mode opératoire décrit dans le procédé de préparation de A3
 (5) 2,4,6-triméthyl-3-((2-méthyl-1H-imidazol-1-yl)méthyl)benzonitrile oxyde
 (6) "Zeosil 1165 MP" de Solvay-Rhodia sous forme de micropertes
 (7) Noir de carbone N234
 (8) Silane liquide triéthoxysilylpropyltétrasulfure (TESPT) « Si69 » de la société Evonik
 (9) Diphenylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys
 (10) Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax
 (11) Tétraméthylquinone
 (12) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine « Santoflex 6PPD » de la société FLEXSYS

(13) Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema

(14) Oxyde de Zinc de grade industriel de la société Umicore

(15) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

[0103] Tableau 2 :

Composition	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
MSA100 à 60°	100	101	127	100	127	154	119
tanδ(max) 60°C	100	106	53	70	65	53	59

- [0104] La composition A6 dans lequel les élastomères sont malaxés ensemble avant l'introduction de 1.13 pce d'agent de modification et des autres ingrédients présente une rigidité à moyenne déformation (MSA100 à 60°C) qui est plus élevée que la composition A3 sans pour autant augmenter l'hystérèse vue au travers de tanδ(max) à 60°C. A partir de la comparaison des compositions de caoutchouc A3 et A6, on constate que le procédé conforme à l'invention qui conduit à l'obtention de la composition A6 parvient à augmenter la rigidité à cuit des compositions de caoutchouc sans pénaliser l'hystérèse. Ce résultat est obtenu alors même que la quantité d'agent de modification utilisée est seulement de 1.13 pce dans A6 au lieu de 2.37 pce dans A3.
- [0105] Même les compositions A4 et A5 qui ont été préparées avec des taux d'agent de modification plus faibles que celui de A3, respectivement 1.13 pce et 1.24 pce, ne présentent pas une hystérèse aussi faible et une rigidité aussi élevée que celles de A6.
- [0106] La comparaison entre les compositions A1 et A2 qui ne sont pas conformes à l'invention et qui se différencient entre elles par une étape de malaxage thermomécanique des deux élastomères ensemble dans le procédé de A2 montre que seule l'étape de malaxage thermomécanique des deux élastomères ensemble n'est pas à l'origine du compromis de propriétés entre l'hystérèse et la rigidité qui est obtenu par la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention.
- [0107] On observe également que la composition A7 préparée selon le procédé conforme à l'invention et avec un taux d'agent de modification de seulement 0.75 pce présente aussi un compromis de propriété intéressant entre rigidité et hystérèse comparativement aux compositions A4 et A5 pourtant préparées avec taux d'agent de modification plus élevé, respectivement 1.13 pce et 1.24 pce.
- [0108] Le procédé conforme à l'invention s'avère le procédé le plus efficace pour obtenir le meilleur compromis entre les propriétés d'hystérèse, de rigidité et la quantité d'agent de modification.

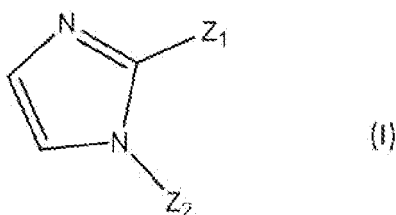
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc qui comprend une matrice élastomère, un agent de modification qui comprend un dipôle oxyde de nitrile et une fonction imidazole N-substituée, une charge renforçante qui comprend plus de 50% en masse d'une silice, un agent de couplage silane et un système de vulcanisation, lequel procédé comprend les étapes successives suivantes a, b, c et d :
- a) incorporer à la matrice élastomère au cours d'une étape dite non productive l'agent de modification, la charge renforçante, l'agent de couplage silane en malaxant jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110 et 190°C,
 - b) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
 - c) incorporer ensuite le système de vulcanisation,
 - d) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,
- caractérisé en ce que la matrice élastomère comprend du caoutchouc naturel et un élastomère diénique synthétique et en ce que le procédé comprend une étape de malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule préalablement à l'étape a).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel le malaxage thermomécanique de la matrice élastomère seule est réalisé jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 80°C et 160°C, préférentiellement allant de 110°C à 130°C.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel dans l'étape a) l'agent de modification est incorporé à la matrice élastomère avant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le taux de caoutchouc naturel dans la composition de caoutchouc est supérieur à 50 parties en poids pour cent parties de la matrice élastomère, pce, et inférieur à 90 pce et le taux de l'élastomère diénique synthétique dans la composition de caoutchouc est supérieur à 10 pce et inférieur à 50 pce.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'élastomère diénique synthétique est un SBR, préférentiellement un SBR solution.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la quantité ajoutée de l'agent de modification à l'étape a) varie dans un

domaine compris entre 0 et 3% en mole des unités monomères de la matrice élastomère.

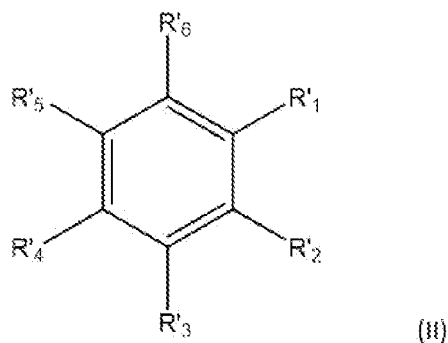
[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la silice représente plus de 85% en masse de la charge renforçante.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la fonction imidazole N-substituée est de formule (I) dans laquelle le symbole Z_1 représente un atome d'hydrogène ou un alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, le symbole Z_2 désigne un rattachement au dipôle oxyde de nitrile.



[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'agent de modification est un oxyde de nitrile aromatique, composé comprenant un groupe aromatique substitué par un dipôle oxyde de nitrile et par un groupe contenant la fonction imidazole N-substituée.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'agent de modification est un composé qui contient un motif de formule (II) dans laquelle R'_1 représente le dipôle oxyde de nitrile, un des symboles R'_2 à R'_6 représente un groupe saturé ayant 1 à 6 atomes de carbone et lié de façon covalente à l'un des atomes d'azote du cycle à 5 membres de la fonction imidazole N-substituée, les autres symboles, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un substituant.



[Revendication 11] Procédé selon la revendication 10 dans lequel le groupe saturé est un alcanediyle, de préférence un alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11 dans lequel R'_2 , R'_4 et R'_6 sont chacun un alkyle, de préférence méthyle ou éthyle.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 dans lequel R'^3 et R'^5 sont chacun un atome d'hydrogène.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2015/059269 A1 (MICHELIN & CIE [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH])
30 avril 2015 (2015-04-30)

WO 2015/059274 A1 (MICHELIN & CIE [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH])
30 avril 2015 (2015-04-30)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT