

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication : **3 137 389**

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

②① N° d'enregistrement national : **22 06663**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 9/00 (2022.01)**, C 08 L 7/00, C 08 K 3/36,  
C 08 K 5/101, C 08 K 3/06, C 08 K 5/47, B 60 C 1/00,  
B 60 C 11/00

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Composition de caoutchouc comprenant un ester d'acide gras comme plastifiant.

②② Date de dépôt : 30.06.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 05.01.24 Bulletin 24/01.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 14.06.24 Bulletin 24/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

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.*

⑦② Inventeur(s) : RODRIGUES ARNAUD et PAWLAK  
ANGELIQUE.

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

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

FR 3 137 389 - B1



## Description

### **Titre de l'invention : Composition de caoutchouc comprenant un ester d'acide gras comme plastifiant**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention concerne des compositions de caoutchouc destinées notamment à la fabrication d'articles en caoutchouc tels que les pneumatiques ou les produits semi-finis pour pneumatiques. En particulier, l'invention s'intéresse à de telles compositions de caoutchouc, comprenant un ester d'acide gras comme plastifiant, pouvant être entièrement ou partiellement biosourcé.
- [0002] Dans le contexte actuel d'économie d'énergie et de préservation de l'environnement, les industriels sont à la recherche constante de nouvelles sources renouvelables utilisables comme matières premières pour la fabrication de produits.
- [0003] Dans cette optique, les industriels du pneumatique recherchent à diminuer l'impact de la fabrication des pneumatiques et de leur utilisation sur l'environnement.
- [0004] La réduction de l'hystérèse des compositions de caoutchouc utilisées pour la fabrication des pneus est un objectif permanent de longue date des concepteurs afin d'obtenir des pneus possédant une résistance au roulement réduite pour limiter la consommation de carburant.
- [0005] Parmi les leviers dont disposent également les concepteurs de pneus pour réduire l'impact sur l'environnement, il y a la substitution progressive des matériaux issus de ressources fossiles par des matériaux durables. Les matériaux d'origine biosourcée constituent une partie de ces matériaux durables. Toutefois, le remplacement de produits issus du pétrole dans les compositions constitutives du pneu, par des produits d'origine biosourcée ne doit pas se faire au détriment de la sécurité et des performances attendues. Ainsi les produits d'origine biosourcée utilisés dans le pneu doivent être techniquement aussi performants que les produits préparés à partir de matières premières d'origine fossile.
- [0006] Trouver des alternatives à l'utilisation de plastifiants d'origine fossile, est une préoccupation majeure des concepteurs de matériaux destinés à la fabrication de pneus, tout en maintenant l'hystérèse de ces matériaux, afin de limiter les impacts environnementaux des pneus. Le remplacement de plastifiants liquides d'origine fossile dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneus, par des huiles biosourcées issues d'huiles végétales telles que par exemple l'huile de tall, l'huile de tournesol, l'huile de lin, l'huile de ricin a déjà été décrit par le passé.
- [0007] Ainsi, un objectif de la présente invention est de fournir une composition de caoutchouc à base de composants au moins partiellement biosourcés, qui contribue à

réduire son empreinte environnementale tout en maintenant ses propriétés, en particulier l'hystérèse. Plus particulièrement, un objectif de la présente invention est de fournir une composition de caoutchouc comprenant un système plastifiant au moins partiellement biosourcé, tout en assurant au moins le maintien des propriétés d'hystérèse de la composition et donc des performances du pneu, voire en améliorant ces propriétés.

### **Exposé de l'invention**

[0008] La Demanderesse a découvert, de façon surprenante, que le remplacement dans une composition de caoutchouc de l'huile issue du pétrole par un ester spécifique d'acide gras permet non seulement l'utilisation d'un plastifiant biosourcé, mais encore la diminution de façon sensible de la valeur de  $\tan \delta$  max à 23°C, descripteur de l'hystérèse de la composition propriété qui contribue à la résistance au roulement.

### **Résumé de l'invention**

[0009] L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation et un système plastifiant lequel système plastifiant comprend au moins un ester spécifique d'acide gras présentant une masse molaire moyenne en poids (Mw) inférieure à 5000 g/mol.

[0010] L'invention a particulièrement pour objet une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations suivantes :

[0011] 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :

- une matrice élastomère,
- 40 à 200 pce d'une charge renforçante,
- 10 à 140 pce d'un système plastifiant comprenant au moins un ester spécifique d'acide gras de masse molaire moyenne en poids (Mw) inférieure à 5000g/mol déterminé par SEC, chromatographie d'exclusion stérique, choisi parmi les monoesters d'acide gras et d'alcool gras et les diesters d'acide gras et d'un dimère diol, et
- un système de réticulation.

[0012] 2. Composition selon la réalisation précédente dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène et de styrène, les copolymères d'isoprène et de styrène, les copolymères de butadiène, d'isoprène et de styrène et les mélanges de ces élastomères.

[0013] 3. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins un élastomère butadiénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, et leurs mélanges, de préférence l'élastomère diénique est choisi parmi les copolymères de butadiène et de styrène et leurs mélanges.

- [0014] 4. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la matrice élastomère comprend majoritairement au moins un élastomère butadiénique, de préférence choisi parmi les copolymères de butadiène et de styrène et leurs mélanges.
- [0015] 5. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend de la silice, du noir de carbone, ou un mélange de silice et de noir de carbone.
- [0016] 6. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement de la silice selon un taux compris dans un domaine allant de 40 à 160 pce, de préférence de 40 à 140 pce, de préférence encore de 60 à 120 pce.
- [0017] 7. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de l'au moins un ester spécifique d'acide gras est compris dans un domaine allant de 5 à 70 pce, de préférence de 10 à 50 pce.
- [0018] 8. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le système plastifiant comprend de 10 à 100% en poids d'au moins un ester spécifique d'acide gras, de préférence 15 à 70 % en poids, par rapport au poids total du système plastifiant.
- [0019] 9. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle l'acide gras est un acide gras, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>, en particulier en C<sub>16</sub> à C<sub>22</sub>, et de préférence en C<sub>18</sub> ou C<sub>22</sub>.
- [0020] 10. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle l'acide gras est l'acide érucique ou l'acide ricinoléique.
- [0021] 11. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle l'ester spécifique d'acide gras est un monoester d'acide gras et d'un alcool gras.
- [0022] 12. Composition selon la réalisation précédente dans laquelle l'alcool gras a une chaîne carbonée aliphatique, saturée ou insaturée, ramifiée en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>, en particulier en C<sub>16</sub> à C<sub>20</sub> et plus particulièrement en C<sub>18</sub>.
- [0023] 13. Composition selon la réalisation précédente dans laquelle l'alcool gras est l'alcool isotéarylique.
- [0024] 14. Composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 10 dans laquelle l'ester spécifique d'acide gras est un diester d'acide gras et d'un dimère diol.
- [0025] 15. Composition selon la réalisation précédente dans laquelle le dimère diol est un dimère diol alicyclique, saturé ou insaturé.
- [0026] 16. Composition selon la réalisation 14 ou 15 dans laquelle le dimère diol est un dimère diol en C<sub>36</sub>.
- [0027] L'invention a également pour objet les articles en caoutchouc, finis ou semi-finis, comportant une composition de caoutchouc conforme à l'invention selon l'une

quelconque des réalisations précédentes.

[0028] L'invention a également pour objet un pneu dont un de ses éléments constitutifs comprend une composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes.

[0029] Plus particulièrement, l'invention a également pour objet un pneu dont la bande de roulement comprend une composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes.

### **Définitions**

[0030] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère ou de caoutchouc.

[0031] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

[0032] 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). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

[0033] Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend une composition comportant le mélange 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 de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation. A titre d'exemple, une composition à base d'une matrice élastomère et de soufre comprend la matrice élastomère et le soufre avant cuisson, alors qu'après cuisson le soufre a réagi avec la matrice élastomère en formant des ponts soufrés (polysulfures, disulfures, mono-sulfure).

[0034] Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. A titre préférentielle, il s'agit du composé qui représente par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au contraire, un composé "minoritaire" est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

[0035] 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. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

## **Description détaillée de l'invention**

### **I.1. Matrice élastomère**

[0036] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend une matrice élastomère, laquelle matrice est habituellement à base d'au moins un élastomère diénique.

[0037] Par "élastomère diénique", doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes.

[0038] On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

[0039] (a) - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;

[0040] (b) - tout copolymère d'un diène conjugué ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère. L'autre monomère peut être l'éthylène, un composé vinyloaromatique ou un autre diène.

[0041] A titre de diène conjugué convient un diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier un 1,3-diène, tel que notamment le butadiène-1,3, l'isoprène, un 2,3-di(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-1,3-butadiène et le 1,3-pentadiène, ainsi que le 2,4-hexadiène. A titre de diène conjugué convient tout particulièrement le 1,3-butadiène et l'isoprène.

[0042] A titre de composé vinyloaromatique convient un composé vinyloaromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone. A ce titre convient par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène. A titre de composé vinyloaromatique convient tout particulièrement le styrène.

[0043] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyloaromatique.

[0044] L'élastomère diénique peut avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées.

L'élastomère peut être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparé en dispersion ou en solution.

- [0045] L'élastomère diénique peut être couplé et/ou étoilé ou encore fonctionnalisé avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.
- [0046] L'élastomère diénique peut être simultanément ou alternativement fonctionnalisé et comprendre au moins groupe fonctionnel. Par groupe fonctionnel, on entend un groupe comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi Si, N, S, O, P. Conviennent particulièrement à titre de groupes fonctionnels ceux comprenant au moins une fonction telle que : le silanol, un alcoxysilane, une amine primaire, secondaire ou tertiaire, cyclique ou non, un thiol, un époxyde.
- [0047] Préférentiellement, la matrice élastomère comprend au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR), les copolymères d'éthylène-butadiène (EBR) et les terpolymères d'éthylène, de butadiène et d'un autre monomère diène conjugué, notamment l'isoprène, le myrcène ou le farnésène, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.
- [0048] Les compositions de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.
- [0049] Selon une mise en œuvre préférée de l'invention, la matrice élastomère comprend au moins un élastomère butadiénique. Il faut entendre par là, un ou plusieurs élastomères butadiéniques.
- [0050] Préférentiellement selon cette mise en œuvre, la matrice élastomère comprend majoritairement au moins un élastomère butadiénique. Préférentiellement encore, le taux total d'élastomère(s) butadiénique(s) est de 30 à 100 pce, plus préférentiellement de 50 à 100 pce, de manière plus préférentielle de 80 à 100 pce.
- [0051] Par "élastomère butadiénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère de butadiène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène tels qu'énumérés plus haut, et leurs mélanges. Les copolymères de butadiène sont particulièrement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR). De préférence, l'élastomère butadiénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR) et leurs mélanges.

## **I.2. Système Plastifiant**

### **Ester spécifique d'acide gras**

- [0052] La composition selon l'invention comprend de 10 à 140 pce d'un système plastifiant comprenant au moins un ester spécifique d'acide gras possédant une masse molaire moyenne en poids Mw inférieure à 5000 g/mol, de préférence inférieure à 3500 g/mol, et de préférence d'au moins 700 g/mol, plus préférentiellement comprise dans un domaine variant de 700 à 3500 g/mol.
- [0053] La masse molaire moyenne en poids (Mw) des esters spécifiques d'acide gras est mesurée par RMN, la mesure classique par SEC n'étant pas suffisamment précise. Cette mesure par RMN est effectuée de manière connue de l'homme de l'art, soit par dosage des fonctions bout de chaîne, soit par dosage des initiateurs de polymérisation, comme explicité par exemple dans « Application of NMR spectroscopy in molecular weight determination of polymers » de Subhash C. Shit et Sukumar Maiti dans « European Polymer Journal » vol.22, n°12, pages 1001 à 1008 (1986).
- [0054] Selon des modes de réalisation de l'invention, le système plastifiant comprend de 10 à 100% en poids d'au moins un ester spécifique d'acide gras, de préférence 15 à 70% en poids, par rapport au poids total du système plastifiant. Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, le système plastifiant comprend 100% en poids d'au moins un ester spécifique d'acide gras, c'est-à-dire que le système plastifiant est essentiellement constitué d'au moins un ester spécifique d'acide gras. Par l'expression "au moins un ester spécifique d'acide gras", on entend désigner un ester spécifique d'acide gras ou plusieurs esters spécifiques d'acide gras (c'est-à-dire un mélange d'esters spécifiques d'acide gras).
- [0055] Selon l'invention, la composition de caoutchouc comprend de préférence de 5 à 70 pce, plus préférentiellement de 10 à 50 pce d'au moins un ester spécifique d'acide gras.

### **L'ester spécifique d'acide gras :**

- [0056] L'ester spécifique d'acide gras utile à l'invention est choisi parmi :
- les monoesters d'acides gras et d'alcools gras et
  - les diesters d'acides gras et de dimères diols.
- [0057] L'ester spécifique d'acide gras utile à l'invention peut être un diester ou un mélange de diesters, un monoester ou un mélange de monoesters, ou encore un mélange d'un ou plusieurs diesters et d'un ou plusieurs monoesters. Par exemple, l'ester spécifique d'acide gras peut être un mélange de deux ou plusieurs types d'esters formés avec différents acides gras et/ou différents alcools.
- [0058] Le lecteur comprendra qu'en vue de réduire l'impact environnemental de la composition de caoutchouc selon l'invention, par acide gras on entend très préférentiellement un acide gras d'origine naturelle, obtenu par hydrolyse d'huiles végétales,

tels que, pour n'en citer que quelques exemples, les acides gras d'huile d'orange, d'huile d'avocat, d'huile de macadamia, d'huile d'olive, d'huile de soja hydrogénée, d'huile de colza, d'huile de jojoba, d'huile de palme, d'huile de ricin, d'huile de germe de blé, d'huile de safran, huiles de lin, d'huile de carthame, d'huile de maïs, d'huile de pin, d'huile de tournesol, d'huile de noix de coco, d'huile d'arachide, d'huile pépin de raisin, d'huile de grains de coton, d'huile de macadamia et leurs mélanges.

[0059] Parmi les acides gras d'origine naturelle, on peut citer à titre d'exemples :

[0060] - les acides gras linéaires saturés tels que l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachique, l'acide béhénique, l'acide lignocérique, l'acide cérotique,

- les acides gras ramifiés, saturés ou insaturés, sont des acides gras possédant un groupe méthyle fixé sur le pénultième ou l'antépénultième atome de carbone ou plusieurs groupes méthyle répartis le long de la chaîne, tels que par exemple l'acide isostéarique, l'acide isopalmique,

- les acides gras linéaires insaturés, tels que l'acide lindérique, l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide élaïdique, l'acide gado-lénoïque, l'acide eicosapentaénoïque, l'acide docosahexaénoïque, l'acide érucique, l'acide brassidique, l'acide arachidonique,

- les acides gras hydroxylés tels que l'acide ricinoléique, les acides hydroxystéariques.

[0061] Selon l'invention, par "acide gras" on entend désigner un acide gras, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en  $C_8$  à  $C_{34}$ , notamment en  $C_8$  à  $C_{26}$ . Selon des modes de réalisation préférés de l'invention, l'acide gras est un acide gras, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ . Préférentiellement encore, selon des modes de réalisation de l'invention l'acide gras est l'acide érucique ou l'acide ricinoléique. L'acide érucique est avantageusement issu de l'huile de colza érucique. L'acide ricinoléique est avantageusement issu de l'huile de ricin.

### **Les monoesters d'acides gras et d'alcools gras :**

[0062] L'ester spécifique d'acide gras utile à l'invention peut être choisi parmi les monoesters d'acides gras et d'alcools gras.

[0063] Par "alcool gras", on entend désigner selon l'invention, un alcool obtenu par hydrogénation catalytique d'un acide gras, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en  $C_8$  à  $C_{34}$ , notamment en  $C_8$  à  $C_{26}$ , notamment en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , en particulier en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ .

[0064] L'alcool gras peut être un alcool gras linéaire, saturé ou insaturé, en  $C_8$  à  $C_{34}$ , de préférence un alcool gras linéaire en  $C_8$  à  $C_{26}$ , notamment en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et plus particulièrement en  $C_{18}$  à l'image par exemple de l'alcool stéarylique, de l'alcool oléylique et de l'alcool linoléylique.

[0065] L'alcool gras peut être un alcool gras ramifié. Selon l'invention, on entend désigner

par l'expression "alcool gras ramifié" un alcool issu d'un acide gras possédant un groupe méthyle fixé sur le pénultième ou l'antépénultième atome de carbone ou plusieurs groupes méthyle répartis le long de la chaîne. Ces alcools gras ramifiés sont de préférence en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub> et plus particulièrement en C<sub>18</sub> à l'image de l'alcool isostéarylique.

[0066] Selon des modes de réalisation particulier de l'invention, l'ester spécifique d'acide gras utile à l'invention est un ester d'acide gras en C<sub>22</sub>, préférentiellement d'acide érucique, ayant subi une estérification avec un alcool gras ramifié en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub> et plus particulièrement en C<sub>18</sub>, préférentiellement l'alcool isostéarylique. Très préférentiellement selon ces modes de réalisation, l'ester spécifique d'acide gras est l'ester d'acide érucique et d'alcool isostéarylique.

### **Les diesters d'acides gras et de dimères diols :**

[0067] L'ester spécifique d'acide gras utile à l'invention peut également être choisi parmi les diesters d'acides gras avec un dimère diol.

[0068] Par "dimère diol", on entend désigner selon l'invention, un diol produit par hydrogénation catalytique des fonctions acides d'un dimère diacide carboxylique, lui-même obtenu par dimérisation d'un acide gras, linéaire ou ramifié, de préférence insaturé, notamment en C<sub>8</sub> à C<sub>34</sub>, notamment en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>, en particulier en C<sub>16</sub> à C<sub>20</sub>, et plus particulièrement en C<sub>18</sub> à l'image par exemple de l'acide oléique, de l'acide linoléique et de l'acide  $\alpha$ -linoléique, et leurs mélanges. Les dimères diols utilisables dans le cadre de l'invention peuvent être hydrogénés ou non. Ils peuvent être synthétisés de manière conventionnelle à partir d'acides gras dimérisés. Des acides gras dimérisés sont disponibles commercialement, par exemple sous la dénomination de « Pripol » (« Pripol 1013 », « Pripol 1009 », « Pripol 1017 »,...) par la société Croda.

[0069] Des dimères diols utilisables dans le cadre de l'invention sont également disponibles commercialement. On peut citer, à titre d'exemple, les dimères diols en C<sub>36</sub> commercialisés sous le nom de « Pripol 2033 », « Pripol 2043 », « Pripol 2013 » par la société Croda.

[0070] Selon des modes de réalisation de l'invention, le dimère diol issu d'un acide gras dimérisé est aliphatique, cyclique ou acyclique, saturé ou insaturé. Par cyclique, on entend un dimère diol monocyclique ou polycyclique, c'est à dire comprenant un ou plusieurs cycles aliphatiques dans sa structure. Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, le dimère diol est alicyclique (aliphatique et cyclique), saturé ou insaturé, de préférence en C<sub>36</sub>. Un exemple d'un tel dimère diol est le « Pripol 2033 » de la société Croda.

[0071] Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, l'ester spécifique d'acide gras utile à l'invention est un diester d'acide gras en C<sub>18</sub> ou C<sub>22</sub>, préférentiellement respectivement un diester d'acide ricinoléique ou un diester d'acide érucique, ayant subi

une estérification avec un dimère diol, préférentiellement alicyclique, saturé ou insaturé, en C<sub>36</sub>, préférentiellement saturé tel que par exemple le « Pripol 2033 » de la société Croda.

[0072] Ainsi, selon des modes de réalisation de l'invention, l'ester spécifique d'acide gras utile à l'invention est de préférence un ester spécifique de l'acide ricinoléique ou un ester spécifique de l'acide érucique, et peut être choisi parmi le monoester de l'acide ricinoléique et de l'alcool isostéarylique, le monoester de l'acide érucique et de l'alcool isostéarylique, le diester de l'acide ricinoléique et d'un dimère diol alicyclique, de préférence saturé, en C<sub>36</sub>, le diester de l'acide érucique et d'un dimère diol alicyclique, de préférence saturé, en C<sub>36</sub>.

### **Autre plastifiant**

[0073] Selon certains modes de réalisation de l'invention, le système plastifiant peut comprendre, outre au moins un ester spécifique d'acide gras, un ou plusieurs autres composés plastifiants habituellement utilisés dans des compositions de caoutchouc pour le pneu. Ces autres composés plastifiants peuvent être choisis parmi les résines hydrocarbonées plastifiantes et les plastifiants liquides.

[0074] A titre d'exemples de résines hydrocarbonées utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C<sub>5</sub>, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C<sub>9</sub> (ou plus généralement d'une coupe C<sub>8</sub> à C<sub>10</sub>), les résines d'homopolymère ou copolymère de coumarone, les esters de colophane et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus, on peut citer plus particulièrement celles choisies dans le groupe constitué par les copolymères de terpènes, les résines de copolymère (D)CPD/ C<sub>9</sub> aromatiques, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C<sub>5</sub>, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C<sub>5</sub>/ C<sub>9</sub>, et les mélanges de ces résines.

[0075] Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue notamment les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène. A titre de monomère C<sub>9</sub> conviennent par exemple le styrène, le phénol, l'alpha- méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène, l'indène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C<sub>9</sub> (ou plus généralement d'une coupe C<sub>8</sub> à C<sub>10</sub>).

[0076] A titre d'exemples de plastifiants liquides utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer ceux choisis parmi les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles

MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles RAE (Residual Aromatic Extract oils), les huiles TRAE (Treated Residual Aromatic Extract) et les huiles SRAE (Safety Residual Aromatic Extract oils), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

[0077] Le lecteur comprendra qu'en vue de réduire l'impact environnemental de la composition de caoutchouc selon l'invention, si au moins un autre plastifiant est utilisé dans la composition de caoutchouc, celui-ci sera de préférence de nature renouvelable, notamment d'origine biosourcée.

### **I.3. Charge renforçante**

[0078] La composition de caoutchouc de l'invention comprend de 40 à 200 pce de charge renforçante totale. La composition de caoutchouc de l'invention peut comprendre une ou plusieurs charges renforçantes.

[0079] On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.

[0080] 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). Bien entendu on entend également pouvoir utiliser des mélanges de différents noirs de carbone. 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. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un « masterbatch » (voir par exemple demandes WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).

[0081] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, préférentiellement la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou du type alumineux, en particulier l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 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  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , notamment de 60 à  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

- [0082] 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 et disponibles commercialement. 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, 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.
- [0083] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, ou encore de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices telles que décrites ci-dessus.
- [0084] L'homme du métier comprendra qu'en remplacement de la charge inorganique renforçante décrite ci-dessus, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, dès lors que cette charge renforçante d'une autre nature serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la 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 cette charge renforçante et l'élastomère diénique. À titre d'exemple, on peut citer des noirs de carbone partiellement ou intégralement recouverts de silice, ou des noirs de carbone modifiés par de la silice, tels que, à titre non limitatif, les charges de type « Ecoblack® » de la série CRX2000 » ou de la série « CRX4000 » de la société Cabot Corporation.
- [0085] L'homme du métier saura adapter le taux de charge renforçante total et sa nature selon l'utilisation concernée, notamment selon le type de pneu concerné ou le type de composition du pneu. Le taux de charge renforçante total est compris dans un domaine allant de 40 à 200 pce, plus préférentiellement de 45 à 180 pce, et encore plus préférentiellement de 50 à 160 pce ; l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées.
- [0086] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la charge renforçante est majoritairement une charge renforçante inorganique, de préférence de la silice, de préférence elle comprend plus de 50 % en poids d'une charge renforçante inorganique telle que de la silice par rapport au poids total de la charge renforçante. Selon ce mode

de réalisation, la charge inorganique, de préférence la silice, est utilisée à un taux compris de préférence dans un domaine allant de 40 à 160 pce, de préférence encore de 40 à 140 pce, de préférence encore de 60 à 120 pce. Optionnellement selon ce mode de réalisation, la charge renforçante comprend également du noir de carbone. Selon cette option, le noir de carbone est utilisé à un taux inférieur ou égal à 20 pce, plus préférentiellement inférieur ou égal à 10 pce (par exemple le taux de noir de carbone peut être compris dans un domaine allant de 0,5 à 20 pce, notamment allant de 1 à 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante, de préférence la silice.

- [0087] Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,17].
- [0088] Pour les charges inorganiques telles que la silice par exemple, 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.
- [0089] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une interaction suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) 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 inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.
- [0090] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organo silanes 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

TESPD 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 ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.

[0091] Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits.

[0092] La teneur en agent de couplage dans la composition de l'invention est avantageusement inférieure ou égale à 30 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 renforçante. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique renforçante utilisé dans la composition de l'invention.

#### **I.4. Système de réticulation**

[0093] Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.

[0094] De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

[0095] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, de préférence de 1 à 10 pce, plus préférentiellement de 1 à 5 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

[0096] On peut utiliser comme accélérateur 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, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame

("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

### **I.5. Additifs divers**

[0097] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques comme par exemple des charges (autres que celles précitées), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

## **II. Préparation des compositions de caoutchouc**

[0098] Les compositions de caoutchouc de l'invention, peuvent être fabriquées dans des mélanges 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 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes ; suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

[0099] Le procédé pour préparer de telles compositions consiste donc par exemple à incorporer aux élastomères, notamment à l'élastomère diénique vinylaromatique, au cours de la première étape (dite "non-productive"), la charge renforçante, le système plastifiant et les éventuels autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation, en malaxant thermomécaniquement le tout (par exemple en une ou plusieurs fois), jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ; puis à refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ; pour ensuite incorporer au cours de la seconde étape (dite "productive"), le système de réticulation et malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

[0100] La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

[0101] L'invention concerne les compositions de caoutchouc, les articles de caoutchouc, les pneumatiques et les produits semi-finis pour pneumatiques précédemment décrits, tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou

vulcanisation).

### **III. Pneumatique de l'invention**

[0102] La composition de caoutchouc selon l'invention peut être utilisée dans différentes parties du pneumatique, notamment dans le sommet, la carcasse, la zone du bourrelet, la zone du flanc et la bande de roulement (incluant notamment la sous-couche de la bande de roulement).

[0103] 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 DE REALISATION DE L'INVENTION**

#### **Mesures et tests utilisés**

#### **Chromatographie d'exclusion stérique**

[0104] La technique SEC (Size Exclusion Chromatography) permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

[0105] Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) peuvent être déterminées via un étalonnage dit de MOORE.

[0106] Mode opératoire

[0107] La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ), la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) des constituants utilisables dans les compositions conformes à l'invention, sont déterminés de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique conventionnelle (SEC : Size Exclusion Chromatography) avec détection RI et étalonnage PS (Polystyrène). Les étalons PS sont issus du kit « PSS-kitr11 » de chez PSS-Polymers.

[0108] Pour déterminer les masses molaires moyennes, on utilise la solution de l'échantillon à

1.5 g/l précédemment préparée et filtrée sur un filtre PTFE à 0.45 $\mu$ m que l'on injecte dans le système chromatographique. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance e2695 » avec un détecteur « RI 410 Waters ». Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane, le débit est de 1 mL.min<sup>-1</sup>, la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 50 min. Quatre colonnes AGILENT sont utilisées (2 PLGEL 5  $\mu$ m MIXED-D et 2 PLGEL 3  $\mu$ m MIXED-E ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon est 100  $\mu$ L.

[0109] Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « Empower de WATERS ».

## Calorimétrie différentielle

[0110] Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des élastomères sont déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel ("differential scanning calorimeter"), selon la norme ASTM D3418 (1999).

## Hystérèse :

[0111] L'hystérèse en déformation est mesurée 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 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99.

[0112] On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 100% crête-crête (cycle aller), puis de 100% à 0,1% crête-crête (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, noté  $\tan \delta$  max. Cette valeur est représentative de l'hystérèse du matériau et dans le cas présent donne la tendance de la résistance au roulement : plus la valeur de  $\tan \delta$  max est faible, plus l'hystérèse est faible et par conséquent la résistance au roulement est basse. Dans les exemples, les résultats sont donnés en base 100.

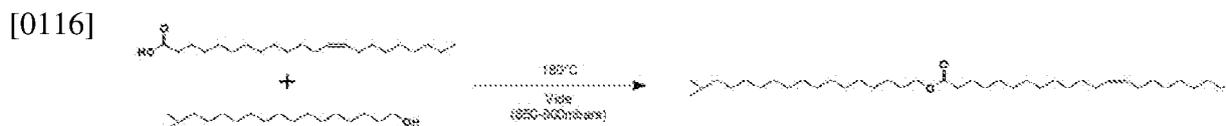
## Les plastifiants

[0113] Les plastifiants biosourcés à base d'esters spécifiques d'acide gras ont été obtenus selon les protocoles suivants :

[0114] ***A – Mono ester d'acide érucique et d'alcool isostéarylique (Huile n°1)***

### Schéma réactionnel

[0115] Le plastifiant à base de mono ester d'acide érucique et d'alcool isostéarylique a été obtenu selon le protocole suivant :



### Protocole

[0117] La réaction a été réalisée en deux étapes, la première a consisté en une estérification entre l'acide érucique et un large excès d'alcool isostéarylique (3 éq. Molaire). La seconde étape a consisté à distiller l'excès d'alcool n'ayant pas réagi.

### Etape 1 : estérification

#### Mode opératoire :

[0118] Réacteur batch agité

[0119] Conditions : 160°C max / léger vide

[0120] Suivi analytique : Indice d'acide selon la norme NF EN ISO 660 et CPG

(composition %)

[0121] **Etape 2 : Distillation moléculaire dite "short-path"**

**Conditions :**

[0122] Température du piège : -22°C

[0123] Vitesse de la pompe d'ajout : 230mL/h

[0124] Température double-enveloppe : 190°C

[0125] Vide :  $2,8 \cdot 10^{-1}$  mbar

[0126] Suivi analytique : CPG (composition %)

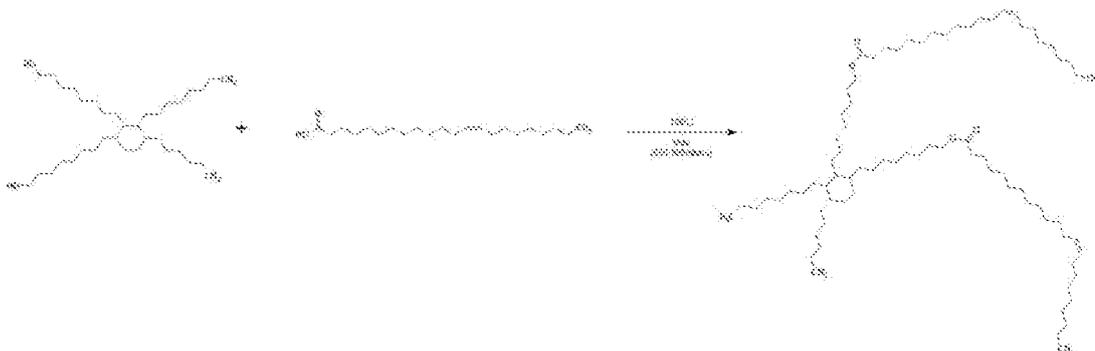
[0127] Deux passages en distillation moléculaire ont été nécessaires pour atteindre un pourcentage d'alcool résiduel inférieur à 2%.

[0128] ***B – Diester d'acide érucique et d'un dimère diol en C<sub>36</sub> (Huile n°2)***

**Schéma réactionnel**

[0129] Le plastifiant à base de diester d'acide érucique et un dimère diol alicyclique saturé en C<sub>36</sub> a été obtenu selon le protocole suivant :

[0130]



[0131] **Protocole**

[0132] La réaction a été réalisée en deux étapes, la première a consisté en une estérification entre l'acide érucique (3 équivalents molaire) et un dimère diol alicyclique saturé en C<sub>36</sub>, le « pripol 2033 ». La seconde étape a consisté à distiller l'excès d'acide érucique n'ayant pas réagi.

**Etape 1 : Estérification**

**Mode opératoire :**

[0133] Réacteur batch agité

[0134] Conditions : 180°C max / léger vide

[0135] Suivi analytique : SEC

[0136] **Etape 2 : distillation moléculaire dite "short-path"**

**Conditions :**

[0137] Température du piège : -22°C

[0138] Vitesse de la pompe d'ajout : 230mL/h

[0139] Température de la double enveloppe : 210°C

[0140] Vide : 1,5.10-1mbar

[0141] Suivi analytique : SEC (composition %)

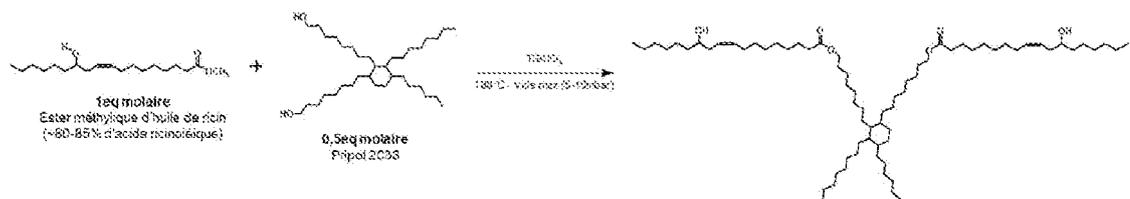
[0142] Deux passages en distillation moléculaire ont été nécessaires pour atteindre un pourcentage en acide érucique résiduel inférieur à 1%.

[0143] ***C – Diester d'acide ricinoléique et d'un dimère diol en C<sub>36</sub> (Huile n°3)***

### Schéma réactionnel

[0144] Le plastifiant à base de diester d'acide ricinoléique et d'un dimère diol en C<sub>36</sub> a été obtenu selon le protocole suivant :

[0145]



### Protocole

[0146] La synthèse du produit est réalisée en une étape et sans avoir besoin de purifier car elle se déroule en condition stœchiométrique. Il s'agit d'une réaction du ricinoléate de méthyle produit à partir de l'huile de ricin (1 équivalent molaire) sur un dimère diol alicyclique, le « pripol 2033 » (0,5 équivalent molaire).

### Estérification

#### Mode opératoire :

[0147] Réacteur batch agité

[0148] Conditions : 180°C / vide max / 30h

[0149] Catalyse : 1wt. % Ti(BuO)<sub>4</sub>

[0150] Distillation du MeOH formé au cours de la réaction

[0151] Suivi analytique : SEC (Equivalent PS)

[0152] Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques de masse molaire moyenne en poids (Mw) et de température de transition vitreuse (Tg) des deux huiles biosourcées conformes à l'invention en comparaison de l'huile non biosourcée (Huile MES).

[0153] [Table 1]:

Composants	Nature	Tg (°C)	Mw (g.mol)
Huile TDAE (10)	Parafinique	-52	650
Huile HTO (11)	Huile de tournesol oléique	-87	1481
Huile n°1 (12)	Mono Ester d'acide	-51	<b>1186</b>

	éricique		
Huile n°2 (13)	Di Ester d'acide éricique	-63	<b>2160</b>
Huile n°3 (14)	Di Ester d'acide rici- noléique	-70	<b>2107</b>

### Compositions

- [0154] La composition dite de référence T1 est présentée dans le tableau ci-dessous et elle comprend une huile TDAE qui est d'origine fossile. Une autre composition de référence T2 est utilisée comprenant une huile de tournesol oléique, donc biosourcée, déjà largement décrite comme plastifiant de compositions de caoutchouc pour le pneu.
- [0155] A noter que les compositions C1, C2 et C3, conformes à la présente invention, sont formulées de sorte à être à même dilution volumique en huile (%v) que les compositions témoins T1 et T2.
- [0156] Les compositions sont les suivantes (en pce).

[0157] [Tableaux2]

Composant	T1	T2	C1	C2	C3
SBR (1)	100	100	100	100	100
Noir (2)	3	3	3	3	3
Silice (3)	104	104	104	104	104
Résine (4)	23	23	23	23	23
Silane (5)	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
DPG (6)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
6PPD (7)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
TMQ (8)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Cire (9)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Huile TDAE (10)	27.5				
Huile HTO (11)		27.5			
Huile n°1 (12)			27.5		
Huile n°2 (13)				27.5	
Huile n°3 (14)					27.5
ZnO (15)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Acide stéarique (16)	3	3	3	3	3
Acc (17)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
SOUFRE	1	1	1	1	1

- [0158] 1. SBR fonctionnel silanol en extrémité de chaîne, 16% en poids de styrène et 24% molaire/BR de vinyl, Tg de -48°C;
2. Noir ASTM « N234 » de la société CABOT
3. Silice « Zeosil1165MP » de la société SOLVAY
4. Résine « ESCOREZ 5600 » de la société EXXON MOBIL
5. Silane « SI69 » de la société EVONIK
6. Diphenyl guanidine « DPG » de la société AKROCHEM
7. Antioxydant « Santoflex 6PPD » de la société FLEXSYS
8. Antioxydant TMQ « Naugard Q » de la société CHEMTURA
9. Cire « Redezon PWM 43 » de la société REPSOL
10. Huile « Vivatec 500 » de la société BRITISH PETROLEUM
11. Huile de tournesol oléique de la société CARGILL

12. Huile n°1 : Monoester d'acide érucique et d'alcool isostéarylique
13. Huile n°2 : Diester d'acide érucique et d'un dimère diol alicyclique en C<sub>36</sub>
14. Huile n°3 : Diester d'acide ricinoléique et d'un dimère diol alicyclique en C<sub>36</sub>
15. Oxyde de zinc de grade industriel - société UMICORE
16. Stéarine « Pristerene 4931 » de la société UNIQUEMA
17. Accélérateur cylohexyl-benzothiazyle sulfénamide CBS de la société AKROCHEM

### Préparation des compositions

- [0159] Les compositions de caoutchouc dont le détail de la formulation figure dans le tableau 2, ont été préparées de la manière suivante :
- [0160] On introduit la matrice élastomère dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume et vitesse des palettes 60 tr/min), dont la température initiale de cuve est d'environ 70°C. Lorsque la température atteint 90°C, on introduit le noir de carbone, la silice et le silane. Puis lorsque la température atteint 120°C, on introduit le plastifiant et la résine, puis le reste des additifs. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » supérieure à 140°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et les accélérateurs de vulcanisation sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple une dizaine de minutes).
- [0161] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur 2 à 3mm) ou de feuilles fines de caoutchouc et vulcanisées à leur optimum à une température de 150°C pour les mesures de leur propriétés physiques et dynamiques qui sont exposées dans le tableau 3.

### Résultats

- [0162] [Tableaux3]

Propriété	Descripteur	T1	T2	C1	C2	C3
Hystérèse	Tan $\delta$ max retour à 23°C	100	95	93	89	87

- [0163] A la lecture des résultats obtenus on peut dire que les compositions conformes à l'invention permettent de manière inattendue d'améliorer les propriétés hystériques par rapport à la composition témoin T1 comprenant une huile d'origine fossile habituellement utilisée dans les compositions de caoutchouc pour le pneu. En effet, on observe une baisse significative de la valeur relative de Tan  $\delta$  max retour à 23°C pour

les compositions C1, C2 et C3, ce qui indique une baisse de l'hystérèse par rapport à la composition T1.

[0164] Par ailleurs et de manière surprenante, les trois compositions conformes à l'invention C1, C2 et C3 comprenant un plastifiant biosourcé, permettent également d'améliorer les propriétés hystériques par rapport à la composition témoin T2 comprenant une huile biosourcée connue comme plastifiant de compositions de caoutchouc pour le pneu. En effet, on observe une baisse, voire une baisse significative, de la valeur relative de  $\tan \delta$  max retour à 23°C pour les compositions C1, C2 et C3, ce qui indique une baisse de l'hystérèse par rapport à la composition T2.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- une matrice élastomère,
  - 40 à 200 pce d'une charge renforçante,
  - 10 à 140 pce d'un système plastifiant comprenant au moins un ester spécifique d'acide gras de masse molaire moyenne en poids (Mw) inférieure à 5000g/mol déterminé par SEC, chromatographie d'exclusion stérique, choisi parmi les monoesters d'acide gras et d'alcool gras et les diesters d'acide gras et d'un dimère diol, et
  - un système de réticulation.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication précédente dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène et de styrène, les copolymères d'isoprène et de styrène, les copolymères de butadiène, d'isoprène et de styrène et les mélanges de ces élastomères.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la matrice élastomère comprend majoritairement au moins un élastomère butadiénique, choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et de styrène, et les mélanges de ces élastomères, de préférence choisis parmi les copolymères de butadiène et de styrène et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement de la silice selon un taux compris dans un domaine allant de 40 à 160 pce, de préférence de 40 à 140 pce, de préférence encore de 60 à 120 pce.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de l'au moins un ester spécifique d'acide gras est compris dans un domaine allant de 5 à 70 pce, de préférence de 10 à 50 pce.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'acide gras est un acide gras, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>, en particulier en C<sub>16</sub> à C<sub>22</sub>.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'acide gras est l'acide érucique ou l'acide ricinoléique.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'ester spécifique d'acide gras est un monoester d'acide

- gras et d'un alcool gras.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'ester spécifique d'acide gras est un monoester d'acide gras et d'un alcool gras ayant une chaîne carbonée aliphatique, saturée ou insaturée, ramifiée en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , en particulier en  $C_{16}$  à  $C_{20}$  et plus particulièrement en  $C_{18}$ , de préférence l'alcool isotéarylique.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle l'ester spécifique d'acide gras est un diester d'acide gras et d'un dimère diol.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'ester spécifique d'acide gras est un diester d'acide gras et d'un dimère diol alicyclique, saturé ou insaturé.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'ester spécifique d'acide gras est un diester d'acide gras et d'un dimère diol en  $C_{36}$ , de préférence saturé.
- [Revendication 13] Article de caoutchouc fini ou semi-fini comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- [Revendication 14] Pneumatique comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- [Revendication 15] Pneumatique selon la revendication précédente dont la bande de roulement comprend une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

# 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**

US 2019/367706 A1 (YOSHIOKA MIKAKO [JP] ET AL) 5 décembre 2019 (2019-12-05)

JP 2018 039912 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 15 mars 2018 (2018-03-15)

US 2015/315358 A1 (YONEMOTO MAKIKO [JP] ET AL) 5 novembre 2015 (2015-11-05)

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

NEANT