

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 décembre 2016 (22.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/202970 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/063990

(22) Date de dépôt international :
17 juin 2016 (17.06.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1555573 18 juin 2015 (18.06.2015) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12, Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : ARAUJO DA SILVA, José Carlos; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). LE MERLE, Frédéric; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : WROBLEWSKI, Nicolas; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Car-

mes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : TYRE FOR VEHICLES INTENDED TO BEAR HEAVY LOADS

(54) Titre : PNEUMATIQUE POUR VEHICULES DESTINES A PORTER DE LOURDES CHARGES

(57) Abstract : The present invention relates to a tyre for vehicles intended to bear heavy loads, the tread of which comprises a composition based on at least one elastomer matrix comprising at least one thermoplastic styrene elastomer which represents at most 50% by weight of the elastomer matrix, which thermoplastic styrene elastomer comprises at least one rigid styrene segment and at least one flexible diene segment, which flexible diene segment comprises at least 20% by weight of conjugated diene units, it being possible for the conjugated diene units to be completely or partly hydrogenated; a diene elastomer selected from the group consisting of polybutadienes, butadiene copolymers and mixtures thereof, which represents more than 0% of the difference between the weight of the elastomer matrix and the weight of the thermoplastic styrene elastomer; a reinforcing filler comprising silica between 50% and 99% by weight of the reinforcing filler, carbon black, between 2% and 50% by weight of the reinforcing filler, the content of reinforcing filler varying within a range extending from 25 to 60 phr; a coupling agent and a crosslinking system.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un pneumatique pour véhicules destinés à porter de lourdes charges dont la bande de roulement comprend une composition à base d'au moins une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère thermoplastique styrénique qui représente au plus 50% en masse de la matrice élastomère, lequel élastomère thermoplastique styrénique comprend au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique, lequel segment souple diénique comprend au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées, les unités diéniques conjuguées pouvant être tout ou en partie hydrogénées; un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et leurs mélanges, qui représente plus de 0% de la différence entre la masse de la matrice élastomère et la masse de l'élastomère thermoplastique styrénique; une charge renforçante comprenant de la silice entre 50% et 99% en masse de la charge renforçante, du noir de carbone, entre 2% et 50% en masse de la charge renforçante, le taux de charge renforçante variant dans un domaine allant de 25 à 60 pce; un agent de couplage et un système de réticulation.



WO 2016/202970 A1

PNEUMATIQUE POUR VEHICULES DESTINES A PORTER DE LOURDES CHARGES

Le domaine de la présente invention est celui des pneumatiques pour les véhicules destinés à
5 porter de lourdes charges, en particulier les bus, les camions, les véhicules agricoles, les véhicules
de génie civil.

Ces pneumatiques sont pourvus de bandes de roulement qui présentent, par rapport aux
épaisseurs des bandes de roulement des pneumatiques pour véhicules légers, en particulier pour
10 véhicules tourisme ou camionnette, de grandes épaisseurs de matériau caoutchoutique.
Typiquement la partie usante de la bande de roulement d'un poids lourd a une épaisseur d'au
moins 15 mm, celle d'un véhicule génie civil d'au moins 30 mm, voire jusqu'à 120 mm.

Au cours du roulage, une bande de roulement subit des sollicitations mécaniques et des agressions
15 résultant du contact direct avec le sol. Dans le cas d'un pneumatique monté sur un véhicule
portant de lourdes charges, les sollicitations mécaniques et les agressions subies par le
pneumatique se trouvent amplifiées sous l'effet du poids porté par le pneumatique. Ceci a pour
conséquence que les amorces de fissure qui se créent dans la bande de roulement sous l'effet de
ces sollicitations et de ces agressions, ont tendance à se propager davantage en surface ou à
20 l'intérieur de la bande de roulement. La propagation de fissures dans la bande de roulement peut
entraîner un endommagement de la bande de roulement et donc réduire la durée de vie de la
bande de roulement ou du pneumatique.

Un pneumatique roulant sur un sol caillouteux est très exposé aux amorces de fissure. La nature
25 même agressive du sol caillouteux exacerbe non seulement ce type d'agression sur la bande de
roulement, mais aussi ses conséquences sur la bande de roulement. Ceci est particulièrement vrai
pour les pneumatiques équipant les véhicules de génie civil qui évoluent généralement dans des
mines. Ceci est également vrai pour les pneus qui sont montés sur les véhicules agricoles en raison
du sol caillouteux des terres arables. Les pneumatiques qui équipent des véhicules poids-lourds de
30 chantiers qui circulent autant sur des sols caillouteux que sur des sols bitumineux, connaissent
aussi ces mêmes agressions. En raison des deux facteurs aggravants que sont le poids porté par le
pneumatique et la nature agressive du sol de roulage, la résistance à la propagation de fissure
d'une bande de roulement d'un pneumatique pour un véhicule de génie civil, un véhicule agricole
ou un véhicule poids-lourd de chantier s'avère cruciale pour minimiser l'impact des agressions
35 subies par la bande de roulement.

Il est donc important de disposer de pneumatiques pour des véhicules portant de lourdes charges,
dont la bande de roulement présente une résistance à la propagation de fissure suffisamment forte
pour minimiser l'effet d'une amorce de fissure sur la durée de vie de la bande de roulement. Pour
40 résoudre ce problème, les manufacturiers de pneumatique utilisent par exemple du caoutchouc

naturel dans les bandes de roulement en raison des propriétés de résistance à la propagation de fissure du caoutchouc naturel comme mentionné dans « Table 3.7 Comparison of elastomers properties” p. 162-163, Rubber Technology Handbook Hofmann, Hanser publishers (1989).

- 5 Les Demanderesses ont découvert que l'utilisation combinée d'un certain taux de silice, d'un polybutadiène ou d'un copolymère de butadiène et d'un certain taux d'un élastomère thermoplastique spécifique dans une bande de roulement permet d'améliorer la résistance à la propagation de fissure de la bande de roulement d'un pneumatique pour véhicule destiné à porter de fortes charges sans détérioration substantielle des autres performances de la bande de roulement que sont l'usure et la résistance au roulement.

Ainsi un premier objet de l'invention est un pneumatique pour véhicules destinés à porter de lourdes charges dont la bande de roulement comprend une composition à base d'au moins une matrice élastomère comprenant au moins un élastomère thermoplastique styrénique qui
15 représente au plus 50% en masse de la matrice élastomère, lequel élastomère thermoplastique styrénique comprend au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique, lequel segment souple diénique comprend au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées, les unités diéniques conjuguées pouvant être tout ou en partie hydrogénées ; un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de
20 butadiène et leurs mélanges, qui représente plus de 50% de la différence entre la masse de la matrice élastomère et la masse de l'élastomère thermoplastique styrénique ; une charge renforçante comprenant de la silice entre 50% et 99% en masse de la charge renforçante, du noir de carbone, entre 1% et 50%, par exemple entre 2% et 50%, en masse de de la charge renforçante, le taux de charge renforçante variant dans un domaine allant de 20 à 60 pce, par exemple entre 25
25 à 60 pce ; un agent de couplage et un système de réticulation.

De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la charge renforçante comprend entre 60% et 99% de silice et entre 1% et 40% de noir de carbone.

- 30 De préférence également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le premier élastomère diénique représente au moins 50% en masse de la matrice élastomère.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la matrice élastomère consiste en un mélange du premier élastomère diénique et de l'élastomère thermoplastique styrénique.

Préférentiellement également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique styrénique représente de 5 à 50% en masse,

préférentiellement de 10 à 45% en masse, plus préférentiellement de 20 à 45% en masse, encore plus préférentiellement de 25 à 45% en masse de la masse de la matrice élastomère.

5 De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'au moins un segment rigide styrénique présente une température de transition vitreuse supérieure à 80°C.

De manière préférentielle également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'au moins un segment rigide styrénique est un polystyrène.

10

De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel les unités diéniques conjuguées de l'au moins un segment souple diénique sont des unités 1,3-butadiène ou des unités isoprène.

15 De préférence également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique est un dibloc comportant un seul segment rigide styrénique relié à un seul segment souple diénique. Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI) ou le mélange de ces copolymères.

20

Alternativement et de préférence également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique comprend au moins deux segments rigides styréniques. Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique styrénique est un tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique. Plus
25 préférentiellement, l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS) ou le mélange de ces copolymères.

De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel une
30 fraction des unités diéniques conjuguées de l'au moins un segment souple diénique est hydrogénée. Préférentiellement, la totalité des unités diéniques conjuguées de l'au moins un segment souple diénique est hydrogénée. De préférence, l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène (SEB), styrène/ éthylène/ propylène (SEP), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP) ou leur mélange. De préférence également,
35 l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS) ou leur mélange.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel
40 l'élastomère thermoplastique styrénique présente une température de transition vitreuse

inférieure à -20°C, préférentiellement inférieure à -30°C. Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique styrénique présente une température de transition vitreuse inférieure à -40°C, préférentiellement inférieure à -50°C.

- 5 De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la charge renforçante comprend un noir de carbone ayant une surface spécifique BET préférentiellement d'au moins 90 m²/g, plus préférentiellement d'au moins 100 m²/g. Préférentiellement, le noir de carbone est présent à un taux compris entre 2 et 30 pce, de préférence entre 2 et 24 pce.
- 10 De préférence également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la silice est présente à un taux compris entre 10 et 59 pce, de préférence entre 12 et 59 pce.

Préférentiellement, le pneumatique tel que défini ci-dessus est un pneumatique hors la route, de préférence pour véhicule de génie civil.

15

L'invention a aussi pour objet un procédé pour préparer le pneumatique conforme à l'invention, qui comprend les étapes suivantes :

- ajouter au cours d'une première étape dite non productive au premier élastomère diénique, l'élastomère thermoplastique styrénique, la charge renforçante, l'agent de couplage, en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C,
- 20 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 70°C,
- incorporer ensuite le système de réticulation,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 90°C pour obtenir un mélange,
- puis calandrer ou extruder le mélange obtenu pour former une bande de roulement.

25

I. MESURES ET TESTS UTILISES

Résistance à la propagation de fissure :

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

La résistance à la fissuration est mesurée à l'aide de tractions répétées sur une éprouvette initialement accommodée (après un premier cycle de traction), puis entaillée. L'éprouvette de traction est constituée par une plaque de caoutchouc de forme parallépipédique, par exemple d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, de longueur entre 130 et 170 mm et de largeur entre 10 et 15 mm, les deux bords latéraux étant chacun recouverts dans le sens de la longueur d'un bourrelet de caoutchouc cylindrique (diamètre 5 mm) permettant l'ancrage dans les mors de la machine de traction. Les éprouvettes ainsi préparées sont testées à l'état neuf. Le test a été conduit à l'air, à une température de 60°C. Après accommodation, 3 entailles très fines de longueur comprise entre 15 et 20 mm sont réalisées à l'aide d'une lame de rasoir, à mi-largeur et alignées dans le sens de la

longueur de l'éprouvette, une à chaque extrémité et une au centre de cette dernière, avant le démarrage du test. A chaque cycle de traction, le taux de déformation de l'éprouvette est ajusté automatiquement de manière à maintenir constant le taux de restitution d'énergie (quantité d'énergie libérée lors de la progression de la fissure), à une valeur inférieure ou égale à environ 500 J/m². La vitesse de propagation de fissure est mesurée en nanomètre par cycle. La résistance à la propagation de fissure sera exprimée en unités relatives (u.r.) en divisant la vitesse de propagation du témoin par celle du mélange, les vitesses étant mesurées au même taux de restitution d'énergie. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une résistance supérieure à la propagation de fissures.

10

II- DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomères présents dans la matrice élastomère, la matrice élastomère désignant la totalité des élastomères présents dans la composition de caoutchouc.

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

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre dans la présente description une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base (par exemple l'élastomère, la charge ou autre additif classiquement utilisé dans une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatique) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition destinée à la fabrication de pneumatique.

La matrice élastomère de la composition de caoutchouc a pour caractéristique essentielle de comprendre un élastomère diénique butadiénique, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères du butadiène et leurs mélanges.

Comme polybutadiènes conviennent notamment ceux ayant un teneur en unités 1,2 comprises entre 4% et 80% en masse de la masse du polybutadiène ou ceux ayant une teneur en liaison 1,4-cis d'au moins 90% en masse de la masse du polybutadiène.

Comme copolymères du butadiène conviennent notamment les copolymères du butadiène et du styrène (SBR). Les copolymères peuvent être préparés en émulsion (ESBR) ou en solution (SSBR). On peut citer les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une température

de transition vitreuse T_g , mesurée selon ASTM D3418, comprise entre 0°C et -90°C et plus particulièrement entre -10°C et -80°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 5% et 40%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75% de la partie butadiénique, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80% de la partie butadiénique.

Ledit élastomère diénique butadiénique, qu'il soit un polybutadiène ou un copolymère du butadiène, peut être modifié par un agent de modification comme par exemple un agent de couplage, d'étoilage ou de fonctionnalisation. On peut citer comme agent de modification les composés comprenant une liaison C-Sn, ou ceux comprenant une fonction amine, silanol ou alcoxy silane. De tels élastomères sont par exemple décrits dans les brevets EP 0 778 311 B1, EP 0 890 607 B1 et EP 0 692 492 B1, EP 1 000 970 B1, EP 1 457 501 B1 ou les demandes de brevet WO 2009/000750, WO 2009/133068.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique butadiénique est un polybutadiène, de préférence présentant un taux de liaison 1,4-cis supérieur ou égale à 90% en masse de la masse de polybutadiène. Ce mode de réalisation préférentiel de l'invention peut être combiné à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Selon un mode de réalisation plus préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique butadiénique est un copolymère du butadiène et du styrène (SBR). Ce mode de réalisation préférentiel de l'invention peut être combiné à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Ledit élastomère diénique butadiénique représente au moins 50% de la différence entre la masse de la matrice élastomère et la masse de l'élastomère thermoplastique styrénique, ce qui revient à dire que l'élastomère diénique butadiénique présente une fraction pondérale supérieure ou égale à 50% par rapport à la masse totale des élastomères non thermoplastiques de la matrice élastomère. Selon ce mode de réalisation convient par exemple comme matrice élastomère un mélange constitué de 40% en masse de l'élastomère thermoplastique styrénique, de 45% en masse d'élastomère diénique butadiénique et de 15% en masse d'un second élastomère diénique, les pourcentages étant calculés sur la base de la masse totale de la matrice élastomère.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique butadiénique représente au moins 50% en masse de la matrice élastomère. Selon ce mode de réalisation convient par exemple comme matrice élastomère un mélange constitué de 40% en masse de l'élastomère thermoplastique styrénique, de 55% en masse d'élastomère diénique butadiénique et de 5% en masse d'un second élastomère diénique, les pourcentages étant calculés sur la base de la masse totale de la matrice élastomère.

Par second élastomère (ou indistinctement caoutchouc) diénique, doit être compris de manière connue un (ou plusieurs) élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non), le second élastomère diénique étant différent du premier élastomère diénique et n'étant pas un élastomère thermoplastique styrénique.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, seuls l'élastomère diénique butadiénique et l'élastomère thermoplastique styrénique constituent la matrice élastomère, ce qui signifie que la matrice élastomère ne contient pas d'autres élastomères.

L'élastomère thermoplastique styrénique comprend au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique comprenant au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées, les unités diéniques conjuguées pouvant être tout ou en partie hydrogénées. Les segments rigide et souple peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés.

Un segment souple se réfère à un bloc polymère de type élastomère, un segment rigide se réfère à un bloc polymère de type thermoplastique.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'élastomère thermoplastique styrénique est un dibloc. Le dibloc comporte un seul segment rigide styrénique relié à un seul segment souple diénique.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'élastomère thermoplastique styrénique comprend au moins deux segments rigides styréniques. Selon ce mode de réalisation préférentiel de l'invention, généralement au moins deux extrémités de chaînes de l'élastomère thermoplastique styrénique sont pourvues chacune d'un segment rigide styrénique et les segments rigides styréniques sont reliés par le ou les segments souples diéniques. Selon ce mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'élastomère thermoplastique styrénique est de préférence un tribloc. Le tribloc est alors constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique.

Dans le cas où l'élastomère thermoplastique styrénique est un dibloc, la dénomination de « l'au moins un segment rigide » désigne le segment rigide présent dans l'élastomère thermoplastique styrénique. Dans les cas différents d'un dibloc, par exemple dans le cas d'un tribloc, la dénomination de « l'au moins un segment rigide » désigne les segments rigides présents dans l'élastomère thermoplastique styrénique.

Dans le cas où l'élastomère thermoplastique styrénique est un dibloc ou un tribloc, la dénomination de « l'au moins un segment souple » désigne le segment souple présent dans l'élastomère thermoplastique styrénique. Dans les cas où l'élastomère thermoplastique styrénique

n'est ni un dibloc, ni un tribloc, la dénomination de « l'au moins un segment souple » désigne les segments souples présents dans l'élastomère thermoplastique styrénique.

5 L'au moins un segment rigide styrénique est l'homopolymère d'un monomère styrénique ou le copolymère bloc ou statistique de plusieurs monomères styréniques ou encore le copolymère d'un ou plusieurs monomères styréniques et d'un autre monomère non styrénique tel qu'un 1,3-diène.

10 Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description le styrène ou un styrène substitué. Parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène ou le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène ou le diphenyléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène ou le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (par exemple l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène ou les 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (par exemple l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène ou les 2,4,6-trifluorostyrène) ou encore le para-hydroxy-styrène.

20 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'au moins un segment rigide styrénique présente une température de transition vitreuse supérieure à 80°C. De préférence, l'au moins un segment rigide styrénique est un polystyrène.

25 L'au moins un segment souple diénique comprend au moins 20% en masse d'unités monomères diènes conjuguées (appelées aussi unités diéniques conjuguées). L'au moins un segment souple diénique peut être l'homopolymère d'un diène conjugué ou le copolymère statistique ou bloc de plusieurs diènes conjugués ou encore le copolymère d'un ou plusieurs diènes conjugués et d'au moins un autre monomère non diénique tel qu'un monomère styrénique.

30 Le taux d'unités diéniques conjuguées qui forment le segment souple diénique est préférentiellement d'au moins 50%, plus préférentiellement d'au moins 60%, encore plus préférentiellement d'au moins 70% en masse de la masse du segment souple diénique. Avantageusement il est d'au moins 80% en masse de la masse du segment souple diénique. Ces taux qu'ils soient préférentiels ou non s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

35

A titre d'unités diéniques conjuguées conviennent particulièrement les unités 1,3-butadiène et les unités isoprène. L'au moins un segment souple diénique peut être un polybutadiène, un polyisoprène ou un copolymère de 1,3-butadiène et d'isoprène. Le copolymère de 1,3-butadiène et d'isoprène peut être de nature bloc ou statistique.

40

Comme élastomère thermoplastique styrénique conviennent les copolymères diblocs tels que les copolymères blocs styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI) ou le mélange de ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique est un copolymère statistique ou bloc.

5

Comme élastomère thermoplastique styrénique conviennent particulièrement les copolymères tels que les copolymères blocs styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS) ou le mélange de ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique est un copolymère statistique ou bloc. Convient tout particulièrement un copolymère bloc styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS).

10

Selon une première variante de l'invention, une fraction des unités diéniques de l'au moins un segment souple diénique est hydrogénée. L'homme du métier comprendra qu'il peut utiliser de manière équivalente un élastomère thermoplastique styrénique dont les doubles liaisons d'une fraction des unités diéniques du segment souple diénique auront été réduites en liaison simple par un procédé autre qu'une hydrogénation. Parmi les procédés qui permettent de réduire les liaisons doubles des unités diéniques en liaison simple, on peut citer les réductions avec un hydrure d'aluminium ou avec la diimine par exemple.

15

Selon une deuxième variante de l'invention, la totalité des unités diéniques de l'au moins un segment souple diénique est hydrogénée. L'homme du métier comprendra qu'il peut utiliser de manière équivalente un élastomère thermoplastique styrénique dont les doubles liaisons de la totalité des unités diéniques du segment souple diénique auront été réduites en liaison simple par un procédé autre qu'une hydrogénation.

20

25

Selon cette deuxième variante de l'invention, conviennent comme élastomère thermoplastique les copolymères blocs styrène/ éthylène/ butylène (SEB), styrène/ éthylène/ propylène (SEP), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP) ou les mélanges de ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique hydrogéné est un copolymère statistique ou bloc.

30

Selon cette deuxième variante de l'invention, conviennent aussi comme élastomère thermoplastique les copolymères blocs styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS) ou les mélanges de ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique hydrogéné est un copolymère statistique ou bloc.

35

L'un quelconque des modes de réalisation de l'invention s'applique à la première variante de l'invention ou à la deuxième variante de l'invention.

Comme élastomère thermoplastique styrénique conviennent aussi les mélanges d'un copolymère tribloc ci-dessus cité et d'un copolymère dibloc ci-dessus cité. En effet le copolymère tribloc peut contenir une fraction minoritaire pondérale de copolymère dibloc constitué d'un segment rigide styrénique et d'un segment souple diénique, le bloc rigide et le bloc souple étant respectivement

5 de même nature chimique, en particulier de même microstructure, que les blocs rigide et souple du tribloc. La présence de copolymère dibloc dans le copolymère tribloc résulte généralement du procédé de synthèse du copolymère tribloc qui peut conduire à la formation de produit secondaire comme le copolymère dibloc. Le plus souvent le pourcentage de copolymère dibloc dans le copolymère tribloc n'excède pas 40% en masse de copolymère tribloc.

10

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux massique de l'au moins un segment rigide styrénique est compris entre 5 et 40% de la masse de l'élastomère thermoplastique styrénique. En dessous du minimum indiqué, le caractère thermoplastique de l'élastomère thermoplastique styrénique risque de diminuer de manière sensible tandis qu'au-dessus du

15 maximum préconisé, l'élasticité de la composition peut être affectée. Pour ces raisons, le taux massique de l'au moins un segment rigide styrénique dans l'élastomère thermoplastique styrénique est préférentiellement compris dans un domaine allant de 10 à 35%, plus préférentiellement de 10 à 20% de la masse de l'élastomère thermoplastique styrénique. Ces taux qu'ils soient préférentiels ou non s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de

20 l'invention, tout particulièrement lorsque le polystyrène forme l'au moins un segment rigide styrénique de l'élastomère thermoplastique styrénique.

La masse molaire moyenne en nombre (notée M_n) de l'élastomère thermoplastique styrénique est préférentiellement comprise entre 50 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise

25 entre 60 000 et 450 000 g/mol, encore plus préférentiellement comprise entre 80 000 et 300 000 g/mol. Avantagusement elle est comprise entre 100 000 et 200 000 g/mol. Ces plages préférentielles de valeurs de masse molaire moyenne en nombre s'appliquent quel que soit le mode de réalisation de l'invention.

30 La masse molaire est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée

35 d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales "STYRAGEL" ("HMW7", "HMW6E" et deux "HT6E"). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 μl . Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS MILLENIUM". Les masses molaires moyennes en nombre calculées sont relatives à une

40 courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

L'élastomère thermoplastique styrénique est présent dans une proportion massique d'au plus 50% de la masse de la matrice élastomère de la composition de caoutchouc de la bande de roulement. Au-dessus de la valeur maximum indiquée, il n'y a plus de bénéfice sur la résistance à la propagation de fissure de la composition de caoutchouc formant la bande de roulement d'un pneumatique destiné à porter de lourdes charges. Le taux de l'élastomère thermoplastique styrénique varie dans un domaine allant préférentiellement de 5 à 50%, plus préférentiellement de 10 à 45%, encore plus préférentiellement de 20 à 45% en masse de la masse de la matrice d'élastomère. Avantagement il varie de 25 à 45% en masse de la masse de la matrice élastomère. Lorsque l'élastomère thermoplastique styrénique est un mélange d'élastomères thermoplastiques styréniques insaturés conformes à l'invention, les taux indiqués s'appliquent au mélange et non à chacun des élastomères thermoplastiques styréniques. Ces taux qu'ils soient préférentiels ou non s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'élastomère thermoplastique styrénique présente une température de transition vitreuse inférieure à -20°C . Cette température de transition vitreuse est généralement attribuée à la température vitreuse du segment souple diénique de l'élastomère thermoplastique styrénique. La température de transition vitreuse est mesurée au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon la norme ASTM D3418 (1999). Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, l'élastomère thermoplastique styrénique présente une T_g préférentiellement inférieure à -30°C , plus préférentiellement inférieure à -40°C , encore plus préférentiellement inférieure à -50°C .

De manière connue, une charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm. Une telle charge renforçante peut être tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charges.

Selon la présente invention, la charge renforçante est présente selon une quantité variant de 20 à 60 pce. La charge renforçante comprend de la silice entre 50% et 99% en masse de la charge renforçante et du noir de carbone, entre 1% et 50% en masse de de la charge renforçante. Par « de la silice » on entend une ou plusieurs silices, de même pour le noir de carbone.

De préférence, la charge renforçante comprend entre 60% et 99% de silice et entre 1% et 40% de noir de carbone.

40

Préférentiellement, le noir de carbone est présent à un taux compris entre 2 et 30 pce, de préférence entre 2 et 24 pce.

5 Préférentiellement, la silice est présente à un taux compris entre 10 et 59 pce, de préférence entre 12 et 59 pce.

Par silice, doit être entendu ici toute silice capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de
10 renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique. Comme silice renforçante convient toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. On peut citer comme exemple de silice utile pour les besoins de l'invention la silice « Ultrasil VN3 »
15 commercialisée par la société Evonik. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387. Dans le présent exposé en
20 ce qui concerne la silice, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface
25 spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

L'état physique sous lequel se présente la silice est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes.
30

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de silice nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la
35 liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

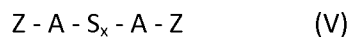
Le noir de carbone présente de préférence une surface spécifique BET d'au moins 90 m²/g. A ce
40 titre conviennent les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de

roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300 (grade ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N375. De manière préférentielle le noir de carbone présente une BET d'au moins 100 m²/g. Les noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouc utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].

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

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

Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (V)

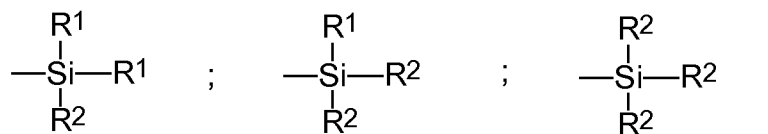


dans laquelle :

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;

- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;

- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de

préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxyle en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxyles en C₁-C₈ et cycloalkoxyles en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C₁-C₄, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) 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 alkoxysilanes disulfurés (x = 2).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄))silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂ ou le disulfure de bis(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂.

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POSS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane tels que décrits dans les demandes de brevets WO 02/30939 (ou US 6,774,255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210) ou encore des silanes ou POSS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 10 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris entre 0 et 8 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 0.5 à 7.5 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes

(notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanolamines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras
5 comme par exemple l'acide stéarique.

La composition de caoutchouc peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères comme par exemple des plastifiants, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-
10 oxydants, des agents anti-fatigue, un système de réticulation, des accélérateurs ou retardateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation. Selon l'un quelconque mode de réalisation de l'invention, le système de réticulation est de préférence à base de soufre, mais il peut être également à base de donneurs de soufre, de peroxyde, de bismaléimides ou de leurs mélanges.

15 La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement
20 inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé pour fabriquer le pneumatique conforme à l'invention comprend par exemple les étapes suivantes :

- 25 - ajouter au cours d'une première étape dite non productive au premier élastomère diénique, l'élastomère thermoplastique styrénique, la charge renforçante, l'agent de couplage, en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 70°C,
- incorporer ensuite le système de réticulation,
30 - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 90°C pour obtenir un mélange,
- puis calandrer ou extruder le mélange obtenu pour former une bande de roulement.

Quel que soit le mode de réalisation de l'invention, le pneumatique conforme à l'invention est de préférence un pneumatique pour les véhicules hors la route, c'est-à-dire qui roule sur un sol
35 caillouteux, comme par exemple les véhicules de génie civil, les véhicules poids lourds de chantier, ou les véhicules agricoles. Le pneumatique est en particulier un pneumatique pour véhicule de génie civil quel que soit le mode de réalisation de l'invention.

L'invention concerne les pneumatiques précédemment décrits tant à l'état cru (c'est à dire, avant
40 cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

5 Les compositions témoins T1 à T5, non conformes à l'invention, et les compositions A à E, conformes à l'invention, ont été préparées conformément au procédé décrit précédemment. Les formulations de ces compositions sont décrites dans le tableau I.

10 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, comme bande de roulement de pneumatique.

Les résultats sont consignés dans le tableau II.

15

Tableau I

	<u>T1</u>	<u>T2</u>	<u>T3</u>	<u>A</u>	<u>T4</u>	<u>B</u>	<u>T5</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
<u>SBR (1)</u>	100	60	100	60	100	60	100	60	60	60	60
<u>SBS (2)</u>	0	40	0	40	0	40	0	40	40	40	40
<u>Noir de carbone (3)</u>	0	0	8	8	7	7	2	2	3	13	21
<u>Silice 1 (4)</u>	10	10	7.5	7.5	11	11	11	11	11	11	11
<u>Silice 2 (5)</u>	31	31	24	24	21	21	26	26	26	14	23
<u>Silane (6)</u>	2.5	2.5	1.9	1.9	1.7	1.7	2.1	2.1	2.1	1.1	1.8
<u>DPG (7)</u>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<u>Antioxydant (8)</u>	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
<u>PEG (9)</u>	1.6	1.6	1.3	1.3	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
<u>Parrafine</u>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<u>Acide stéarique</u>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<u>ZnO</u>	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
<u>CBS (10)</u>	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
<u>Soufre</u>	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

- 20 (1) SBR couplé Sn avec 15,5% de styrène (% en masse relatif à la masse de SBR) et 24% de motifs butadiène 1,2 (% en masse de la partie butadiénique) de Tg -65°C
- (2) SBS « D1153 » commercialisé par Kraton
- (3) Noir de carbone N115
- (4) Silice « Ultrasil VN3 » commercialisé par Evonik
- (5) Silice « Zeosil 160MP » commercialisée par Rhodia
- 25 (6) Bis(3-triéthoxysilylpropyl) tetrasulfan type Si69, commercialisé par Degussa

- (7) Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys
- (8) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, de la société Flexsys
- (9) Polyéthylène glycol de Mn 6000-20000 g/mol de Sasol Marl
- (10) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide, « Santocure CBS », commercialisé par Flexsys

5

Tableau II

	<u>T1</u>	<u>T2</u>	<u>T3</u>	<u>A</u>	<u>T4</u>	<u>B</u>	<u>T5</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Résistance à la propagation de fissure à 60°C	100	69	48	107	529	1941	370	9983	6353	1075	23294

Les résultats montrent une très forte amélioration de la résistance à la propagation de fissure pour A, B, C, D, E et F comparativement à leur témoin respectif.

10

L'invention permet d'améliorer significativement la durée de vie de pneumatiques portant de lourdes charges, notamment circulant hors la route, tels que des pneumatiques équipant des véhicules de poids lourds, en particulier des véhicules agricoles, des véhicules de génie civil et des véhicules poids-lourds de chantier, puisque ces pneumatiques deviennent beaucoup moins sensibles à la propagation de fissure au niveau de leur bande de roulement.

15

Revendications

1. Pneumatique pour véhicules destinés à porter de lourdes charges dont la bande de roulement
5 comprend une composition à base d'au moins :
 - une matrice élastomère comprenant :
 - o un élastomère thermoplastique styrénique qui représente au plus 50% en masse de la
matrice élastomère, lequel élastomère thermoplastique styrénique comprend au
10 l'au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique, lequel
l'au moins un segment souple diénique comprend au moins 20% en masse d'unités
diéniques conjuguées, les unités diéniques conjuguées pouvant être tout ou en partie
hydrogénées,
 - o un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les
copolymères de butadiène et leurs mélanges, qui représente plus de 50% de la
15 différence entre la masse de la matrice élastomère et la masse de l'élastomère
thermoplastique styrénique,
 - une charge renforçante comprenant
 - o de la silice entre 50% et 99% en masse de la charge renforçante,
 - o du noir de carbone, entre 1% et 50% en masse de de la charge renforçante
 - o le taux de charge renforçante variant dans un domaine allant de 20 à 60 pce,
 - 20
 - un agent de couplage,
 - un système de réticulation.
2. Pneumatique selon la revendication 1 dans lequel la charge renforçante comprend entre 60%
25 et 99% de silice et entre 1% et 40% de noir de carbone.
3. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le premier
élastomère diénique représente au moins 50% en masse de la matrice élastomère.
- 30 4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la matrice
élastomère consiste en un mélange du premier élastomère diénique et de l'élastomère
thermoplastique styrénique.
5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le taux d'élastomère
35 thermoplastique styrénique représente de 5 à 50% en masse, préférentiellement de 10 à 45%
en masse, plus préférentiellement de 20 à 45% en masse, encore plus préférentiellement de 25
à 45% en masse de la masse de la matrice élastomère.
6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel l'au moins un
40 segment rigide styrénique présente une température de transition vitreuse supérieure à 80°C.

7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'au moins un segment rigide styrénique est un polystyrène.
- 5 8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel les unités diéniques conjuguées de l'au moins un segment souple diénique sont des unités 1,3-butadiène ou des unités isoprène.
- 10 9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique est un dibloc comportant un seul segment rigide styrénique relié à un seul segment souple diénique.
- 15 10. Pneumatique selon la revendication 9 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI) ou le mélange de ces copolymères.
- 20 11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique comprend au moins deux segments rigides styréniques.
- 25 12. Pneumatique selon la revendication 11 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique est un tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique.
- 30 13. Pneumatique selon la revendication 12 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS) ou le mélange de ces copolymères.
- 35 14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel une fraction des unités diéniques conjuguées de l'au moins un segment souple diénique est hydrogénée.
- 40 15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel la totalité des unités diéniques conjuguées de l'au moins un segment souple diénique est hydrogénée.
16. Pneumatique selon les revendications 9 et 15 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène (SEB), styrène/ éthylène/ propylène (SEP), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP) ou leur mélange.
17. Pneumatique selon les revendications 12 et 15 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS) ou leur mélange.

18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique présente une température de transition vitreuse inférieure à -20°C , préférentiellement inférieure à -30°C .
- 5 19. Pneumatique selon la revendication 18 dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique présente une température de transition vitreuse inférieure à -40°C , préférentiellement inférieure à -50°C .
- 10 20. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans lequel la charge renforçante comprend un noir de carbone ayant une surface spécifique BET préférentiellement d'au moins $90\text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement d'au moins $100\text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 21. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans lequel le noir de carbone est présent à un taux compris entre 2 et 30 pce, de préférence entre 2 et 24 pce.
22. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans lequel la silice est présente à un taux compris entre 10 et 59 pce, de préférence entre 12 et 59 pce.
- 20 23. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 dans lequel le pneumatique est un pneumatique hors la route.
24. Pneumatique selon la revendication 23 dans lequel le pneumatique est un pneumatique pour véhicule de génie civil.
- 25 25. Procédé pour fabriquer le pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 qui comprend les étapes suivantes :
- 30 - ajouter au cours d'une première étape dite non productive au premier élastomère diénique, l'élastomère thermoplastique styrénique, la charge renforçante, l'agent de couplage, en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C ,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 70°C ,
- incorporer ensuite le système de réticulation,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 90°C pour obtenir un mélange,
- 35 - puis calandrer ou extruder le mélange obtenu pour former une bande de roulement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/063990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08L9/06 C08L53/02
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201442 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-L30180 XP002757355, & KR 2014 0066295 A (HANKOOK TIRE MFG CO LTD) 2 June 2014 (2014-06-02) abstract	1-25
A	FR 2 993 816 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 January 2014 (2014-01-31) claims 1,24; tables 1,2	1-25
X,P	WO 2015/091933 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 June 2015 (2015-06-25) claims 1-24	1-25
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 6 September 2016	Date of mailing of the international search report 14/09/2016
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Höfler, Thomas
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/063990

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2015/091922 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 June 2015 (2015-06-25) examples A-E; table 1 -----	1-25
X,P	WO 2015/091923 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 June 2015 (2015-06-25) claims 1-28; tables I-IV -----	1-25
X,P	WO 2016/001094 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 January 2016 (2016-01-07) claims 1-28; examples A1-A4; tables I-III -----	1-25
X,P	WO 2015/091929 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 June 2015 (2015-06-25) claims 1-26; tables I-IV -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/063990

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20140066295	A	02-06-2014	NONE	

FR 2993816	A1	31-01-2014	CN 104507678 A	08-04-2015
			EP 2879872 A1	10-06-2015
			FR 2993816 A1	31-01-2014
			JP 2015530286 A	15-10-2015
			US 2015258753 A1	17-09-2015
			WO 2014019915 A1	06-02-2014

WO 2015091933	A1	25-06-2015	FR 3015500 A1	26-06-2015
			WO 2015091933 A1	25-06-2015

WO 2015091922	A1	25-06-2015	FR 3015492 A1	26-06-2015
			WO 2015091922 A1	25-06-2015

WO 2015091923	A1	25-06-2015	CA 2933301 A1	25-06-2015
			CN 105814131 A	27-07-2016
			FR 3015493 A1	26-06-2015
			WO 2015091923 A1	25-06-2015

WO 2016001094	A1	07-01-2016	FR 3022912 A1	01-01-2016
			WO 2016001094 A1	07-01-2016

WO 2015091929	A1	25-06-2015	AU 2014368468 A1	30-06-2016
			CA 2933303 A1	25-06-2015
			FR 3015499 A1	26-06-2015
			WO 2015091929 A1	25-06-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2016/063990

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L9/06 C08L53/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 201442 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-L30180 XP002757355, & KR 2014 0066295 A (HANKOOK TIRE MFG CO LTD) 2 juin 2014 (2014-06-02) abrégé	1-25
A	----- FR 2 993 816 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 janvier 2014 (2014-01-31) revendications 1,24; tableaux 1,2	1-25
X,P	----- WO 2015/091933 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juin 2015 (2015-06-25) revendications 1-24 -----	1-25
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center;">6 septembre 2016</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">14/09/2016</p>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center;">Höfler, Thomas</p>	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2015/091922 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juin 2015 (2015-06-25) exemples A-E; tableau 1 -----	1-25
X,P	WO 2015/091923 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juin 2015 (2015-06-25) revendications 1-28; tableaux I-IV -----	1-25
X,P	WO 2016/001094 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 janvier 2016 (2016-01-07) revendications 1-28; exemples A1-A4; tableaux I-III -----	1-25
X,P	WO 2015/091929 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juin 2015 (2015-06-25) revendications 1-26; tableaux I-IV -----	1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/063990

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 20140066295 A	02-06-2014	AUCUN	
FR 2993816 A1	31-01-2014	CN 104507678 A EP 2879872 A1 FR 2993816 A1 JP 2015530286 A US 2015258753 A1 WO 2014019915 A1	08-04-2015 10-06-2015 31-01-2014 15-10-2015 17-09-2015 06-02-2014
WO 2015091933 A1	25-06-2015	FR 3015500 A1 WO 2015091933 A1	26-06-2015 25-06-2015
WO 2015091922 A1	25-06-2015	FR 3015492 A1 WO 2015091922 A1	26-06-2015 25-06-2015
WO 2015091923 A1	25-06-2015	CA 2933301 A1 CN 105814131 A FR 3015493 A1 WO 2015091923 A1	25-06-2015 27-07-2016 26-06-2015 25-06-2015
WO 2016001094 A1	07-01-2016	FR 3022912 A1 WO 2016001094 A1	01-01-2016 07-01-2016
WO 2015091929 A1	25-06-2015	AU 2014368468 A1 CA 2933303 A1 FR 3015499 A1 WO 2015091929 A1	30-06-2016 25-06-2015 26-06-2015 25-06-2015