

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.11.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.05.18 Bulletin 18/20.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite simple — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

72 Inventeur(s) : ARAUJO DA SILVA JOSE-CARLOS et GORNARD BENJAMIN.

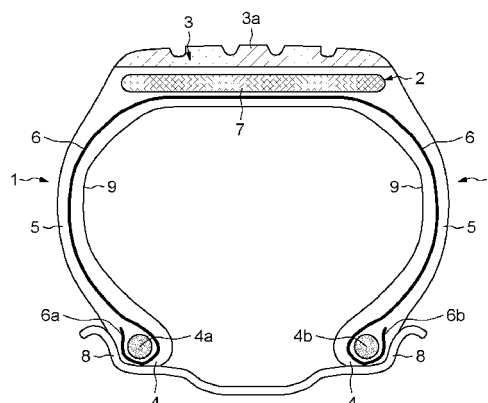
73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite simple, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE BANDE DE ROULEMENT COMPRENANT UN ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE ET UN SYSTEME DE RETICULATION A BASE DE SOUFRE.

57 L'invention concerne un pneumatique (1) comprenant une bande de roulement (3), un sommet avec une armature de sommet (2), deux flancs (5), deux bourrelets (4), une armature de carcasse (6) ancrée aux deux bourrelets (4) et s'étendant d'un flanc (5) à l'autre, la bande de roulement comprenant a) une matrice élastomérique qui comprend majoritairement en poids un ou plusieurs élastomères thermoplastiques, un ou plusieurs de ces élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique, et b) un système de réticulation à base du soufre ou d'un donneur de soufre et d'un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation.

L'invention concerne également un procédé de préparation du pneumatique.



Pneumatique comprenant une bande de roulement comprenant un élastomère thermoplastique et un système de réticulation à base de soufre

5

La présente invention est relative aux objets « pneumatiques », c'est-à-dire, par définition, aux objets qui prennent leur forme utilisable quand on les gonfle d'air ou d'un gaz de gonflage équivalent.

10

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un pneumatique comprenant une bande de roulement comprenant a) une matrice élastomérique qui comprend majoritairement en poids un ou plusieurs élastomères thermoplastiques, et b) un système de réticulation à base du soufre ou d'un donneur de soufre et d'un ou

15

plusieurs accélérateurs de vulcanisation.

L'invention concerne également un procédé de préparation du pneumatique selon l'invention.

20

Dans un pneumatique conventionnel, la bande de roulement comprend généralement majoritairement en poids un ou plusieurs élastomères diéniques.

25

Un objectif constant des manufacturiers de pneumatiques est d'améliorer l'adhérence des pneumatiques sur sol mouillé. En parallèle, un autre objectif est de diminuer la résistance au roulement des pneumatiques. Cependant, ces deux objectifs sont difficiles à concilier en ce que l'amélioration de l'adhérence suppose d'augmenter les pertes hystérétiques tandis que l'amélioration de la résistance au roulement suppose de baisser les pertes hystérétiques. Il existe donc un compromis de performance à optimiser.

30

Par conséquent, les demanderesses ont précédemment développé (WO 2012152686) des pneumatiques pourvus d'une bande de roulement comprenant un élastomère thermoplastique. Ces pneumatiques présentent un très bon compromis de performance en adhérence et en résistance au roulement.

De plus, les bandes de roulement en élastomères thermoplastiques ont une mise en œuvre facilitée due à une faible viscosité en température.

5 Cependant, sur le pneumatique fini, il se peut que la faible rigidité à haute température recherchée pour la mise en œuvre soit alors un problème pour la performance du pneumatique, en particulier en utilisation à haute température. En effet, lors de cycles d'utilisation du pneumatique tel que des freinages, cela peut se traduire dans des cas extrêmes par un ramollissement de la bande de roulement qui
10 aurait pour conséquence de diminuer l'endurance de la bande de roulement.

Dans la demande WO 2014/041167, les demanderesses ont présenté un pneumatique comprenant une bande de roulement comprenant majoritairement en poids un élastomère thermoplastique et
15 du noir de carbone.

De façon générale, les performances en tenue en température des bandes de roulement peuvent encore être améliorées.

Par conséquent, il existe un besoin d'améliorer la tenue en température des bandes de roulement en élastomères thermoplastiques sans dégrader les possibilités de mise en œuvre de ces bandes de
20 roulement.

Néanmoins, l'homme du métier sait que les élastomères thermoplastiques ne sont généralement pas réticulés chimiquement. Les blocs thermoplastiques (blocs « durs ») des élastomères
25 thermoplastiques jouent habituellement le rôle de « réticulant » physique. Ils permettent d'apporter une cohésion suffisante à la bande de roulement.

En particulier, dans la demande WO 2014/041167 cité plus haut, rien n'incite l'homme du métier à utiliser un système de réticulation dans les compositions de bandes de roulement, en
30 particulier au vu du commentaire au paragraphe [0088] de ce document.

Cependant, la demanderesse a maintenant découvert de manière surprenante qu'une réticulation de la bande de roulement au moyen

d'un système de réticulation à base du soufre ou d'un donneur de soufre, permettait de répondre aux contraintes précédemment formulées, en particulier d'améliorer la tenue en température des bandes de roulement en élastomères thermoplastiques tout en conservant les possibilités de mise en œuvre associées à ces bandes de roulement.

Ainsi, l'invention a pour objet un pneumatique comprenant une bande de roulement, un sommet avec une armature de sommet, deux flancs, deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets et s'étendant d'un flanc à l'autre, la bande de roulement comprenant a) une matrice élastomérique qui comprend majoritairement en poids un ou plusieurs élastomères thermoplastiques, un ou plusieurs de ces élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique, et b) un système de réticulation à base du soufre ou d'un donneur de soufre et d'un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation.

Le pneumatique selon l'invention présente un bon compromis de propriétés, en particulier entre d'une part une mise en œuvre facilitée lors de sa préparation et d'autre part une rigidité à haute température améliorée.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un pneumatique comprenant une bande de roulement tel que défini ci-dessus comprenant les étapes suivantes :

- extrusion de la bande de roulement, puis
- pose de la bande de roulement extrudée sur le pneumatique, puis
- cuisson du pneumatique.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lecture de la description, des exemples de réalisations qui suivent et des figures qui représentent :

- figure 1 : un pneumatique selon l'invention en coupe radiale,
- figure 2 : l'évolution de la composante élastique du module de cisaillement (G') en fonction de la température d'une bande de

roulement d'un pneumatique comparative (courbe A) et de trois bandes selon l'invention (courbes B à D).

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

5 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).

10 Dans la présente demande, on entend par « partie pour cent d'élastomère » ou « pce », la partie en poids d'un constituant pour 100 parties en poids du ou des élastomères de la matrice élastomérique, c'est-à-dire du poids total du ou des élastomères qu'ils soient thermoplastiques ou non thermoplastiques, présents dans la matrice élastomérique. Ainsi, un constituant à 60 pce signifiera par exemple 60 g de ce constituant pour 100 g d'élastomère de la matrice élastomérique.

20 Comme décrit ci-dessus, le pneumatique selon l'invention comprend en particulier une bande de roulement qui comprend une matrice élastomérique comprenant majoritairement en poids un ou plusieurs élastomères thermoplastiques.

25 Par « majoritairement en poids un ou plusieurs élastomères thermoplastiques », on entend que la matrice élastomérique comprend au moins 50 % en poids, de préférence au moins 65 % en poids, plus préférentiellement au moins 70 % en poids, et en particulier au moins 75 % en poids d'élastomères thermoplastiques par rapport à l'ensemble des élastomères présents dans la matrice élastomérique de la bande de roulement.

30 Par élastomère thermoplastique (TPE), on entend, de manière connue, un polymère de structure intermédiaire entre un polymère thermoplastique et un élastomère.

Un élastomère thermoplastique est constitué d'un ou plusieurs segments rigides « thermoplastiques » reliés à un ou plusieurs segments souples « élastomères ».

5 Ainsi, le ou les élastomères thermoplastiques de la bande de roulement utilisable selon l'invention comprennent au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique.

Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base.

10 Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à la température de transition vitreuse d'un élastomère thermoplastique, il s'agit de la température de transition vitreuse relative au bloc élastomère (sauf indication contraire). En effet, de manière connue, les élastomères thermoplastiques présentent deux pics de température de transition vitreuse (T_g , mesurée selon ASTM D3418), la température
15 la plus basse étant relative à la partie élastomère de l'élastomère thermoplastique, et la température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique de l'élastomère thermoplastique. Ainsi, les blocs souples des élastomères thermoplastiques se définissent généralement par une T_g inférieure ou égale à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs rigides ont une T_g supérieure ou égale à
20 80°C. Pour être de nature à la fois élastomère et thermoplastique, l'élastomère thermoplastique doit être muni de blocs suffisamment incompatibles (c'est-à-dire différents du fait de leur masse, de leur polarité ou de leur T_g respectives) pour conserver leurs propriétés
25 propres de bloc élastomère ou thermoplastique.

Ainsi, le ou les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention (donc le ou les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques) présentent préférentiellement une température de transition vitreuse qui est inférieure ou égale à 25°C, plus
30 préférentiellement inférieure ou égale à 10°C. Une valeur de T_g supérieure à ces minima peut diminuer les performances de la bande de roulement lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la température de transition vitreuse des élastomères

thermoplastiques est plus préférentiellement encore inférieure ou égale à -10°C .

De manière préférentielle également, la température de transition vitreuse des élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention est supérieure à -100°C .

La masse moléculaire moyenne en nombre (notée M_n) des élastomères thermoplastiques est préférentiellement comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise entre 40 000 et 400 000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes d'élastomère des élastomères thermoplastiques, notamment en raison de leur dilution éventuelle (en présence d'une huile d'extension), risque d'être affectée ; d'autre part, une augmentation de la température d'usage risque d'affecter les propriétés mécaniques, notamment les propriétés à la rupture, avec pour conséquence une performance diminuée « à chaud ». Par ailleurs, une masse M_n trop élevée peut être pénalisante pour la mise en œuvre. Ainsi, on a constaté qu'une valeur comprise entre 50 000 et 300 000 g/mol était particulièrement bien adaptée à une utilisation des élastomères thermoplastiques dans une bande de roulement de pneumatique.

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) des élastomères thermoplastiques est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans un solvant adapté à une concentration d'environ 2 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité $0,45\text{ }\mu\text{m}$ avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». 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 « EMPOWER ». Les conditions sont adaptables par l'homme du métier. Par exemple dans le cas des TPE de type COPE, le solvant d'élution est l'hexafluoroisopropanol avec du sel de trifluoroacétate de sodium à une concentration de 0,02 M, le débit de 0,5 ml/min, la

- température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de trois colonnes PHENOMENEX en série, de dénominations commerciales « PHENOGEL » (tailles de pores : 10^5 , 10^4 , 10^3 Å). Par exemple dans le cas des élastomères thermoplastiques styreniques, 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/mn, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 mn. 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 calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.
- L'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids) du ou des élastomères thermoplastiques est de préférence inférieur à 3 ; plus préférentiellement inférieur à 2, et encore plus préférentiellement inférieur à 1,5.
- Les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention peuvent être des copolymères avec un petit nombre de blocs (moins de 5, typiquement 2 ou 3), auquel cas ces blocs ont de préférence des masses élevées, supérieures à 15 000 g/mol.
- Les élastomères thermoplastiques peuvent être également des copolymères avec un grand nombre de blocs (plus de 30, typiquement de 50 à 500) plus petits, auquel cas ces blocs ont de préférence des masses peu élevées, par exemple de 500 à 5000 g/mol, ces élastomères thermoplastiques seront appelés élastomères thermoplastiques multiblocs par la suite.

Selon une première variante, les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention se présentent sous une forme linéaire.

5 Dans un premier mode particulier de cette première variante, les élastomères thermoplastiques sont des copolymères diblocs : bloc thermoplastique/bloc élastomère.

10 Dans un deuxième mode particulier de cette première variante, les élastomères thermoplastiques sont des copolymères triblocs : bloc thermoplastique/bloc élastomère/bloc thermoplastique, c'est-à-dire un bloc élastomère central et un bloc thermoplastique terminal à chacune des deux extrémités du bloc élastomère.

Dans un troisième mode particulier de cette première variante, les élastomères thermoplastiques sont constitués d'un enchaînement linéaire de blocs élastomères et de blocs thermoplastiques (élastomères thermoplastiques multiblocs).

15 Selon une deuxième variante, les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention se présentent sous une forme étoilée à au moins trois branches.

20 Par exemple, les élastomères thermoplastiques peuvent alors se composer d'un bloc élastomère étoilé à au moins trois branches et d'un bloc thermoplastique, situé à l'extrémité de chacune des branches du bloc élastomère. Le nombre de branches de l'élastomère central peut varier, par exemple de 3 à 12, et de préférence de 3 à 6.

25 Selon une troisième variante, les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention se présentent sous une forme branchée ou dendrimère. Les élastomères thermoplastiques peuvent alors se composer d'un bloc élastomère branché ou dendrimère et d'un bloc thermoplastique, situé à l'extrémité des branches du bloc élastomère dendrimère.

30 Comme expliqué précédemment, un ou plusieurs des élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention comprennent au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique.

Par bloc élastomère insaturé, on entend que ce bloc est issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de

motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % en mole.

On peut aussi parler alors de bloc élastomère « essentiellement insaturé ».

5 On entend également par bloc élastomère « fortement insaturé », un bloc élastomère ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50 % en moles.

Les blocs élastomères insaturés utilisables selon l'invention peuvent être choisis parmi :

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

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

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

d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc diénique butyl), ainsi que les versions halogénés, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

25 A titre de diènes conjugués conviennent notamment l'isoprène, le butadiène-1,3, le pipérylène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène,
30 le 2,5-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,4-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,5-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiène, le 2-néopentyl-1,3-butadiène, le 1,3-

cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène, le 2-méthyl-1,6-heptadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène, et un mélange de ces diènes conjugués ; de préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène et un mélange contenant de l'isoprène et/ou du butadiène.

Selon une variante, les monomères polymérisés pour former un bloc élastomère insaturé peuvent être copolymérisés, de manière statistique, avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc élastomère insaturé. Selon cette variante, la fraction molaire en monomère polymérisé autre qu'un monomère diénique, par rapport au nombre total de motifs du bloc élastomère insaturé, doit être telle que ce bloc garde ses propriétés d'élastomère insaturé. Avantageusement la fraction molaire de cet autre co-monomère peut aller de 0 à 50 %, plus préférentiellement de 0 à 45 % et encore plus préférentiellement de 0 à 40 %.

A titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère premier peut être choisi parmi les monomères éthyléniques tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone tels que définis ci-après ou encore, il peut s'agir d'un monomère tel que l'acétate de vinyle.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment les monomères styréniques, à savoir les méthylstyrènes, le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes, les bromostyrènes, les fluorostyrènes ou encore le para-hydroxy-styrène. De préférence, le co-monomère de type vinylaromatique est le styrène.

Ainsi, selon un mode de réalisation préférentiel, le au moins un bloc élastomère peut être un copolymère statistique de type styrène-butadiène (SBR), ce copolymère pouvant être partiellement hydrogéné. Ce bloc SBR possède de préférence une Tg (température de transition vitreuse) mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, inférieure à 25°C, préférentiellement inférieure à 10°C, plus préférentiellement inférieure à 0°C et très préférentiellement inférieure à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg du bloc

SBR est supérieure à -100°C . Convienient notamment, les blocs SBR ayant une T_g comprise entre 20°C et -70°C et plus particulièrement entre 0°C et -50°C . De manière bien connue, le bloc SBR comprend une teneur en styrène, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique, et une teneur en liaisons -1,4 de la partie butadiénique, cette dernière se composant d'une teneur en liaisons trans-1,4 et d'une teneur en liaisons cis-1,4 lorsque la partie butadiénique n'est pas hydrogénée. De manière préférentielle, on utilise notamment un bloc SBR ayant une teneur en styrène comprise, par exemple dans un domaine allant de 10 % à 60 % en poids, de préférence de 20 % à 50 % en poids, et pour la partie butadiénique, une teneur en liaisons -1,2 comprise dans un domaine allant de 4 % à 75 % (% molaire), et une teneur en liaisons -1,4 comprise dans un domaine allant de 20 % et 96 % (% molaire).

La détermination du taux d'hydrogénation est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une Cryosonde 1H-X 5 mm. L'expérience RMN 1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 accumulations sont réalisées. Les échantillons (environ 25 mg) sont solubilisés dans le CS₂ environ 1 mL, 100 μl de cyclohexane deutéré sont ajouté pour faire le lock pendant l'acquisition. Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du CS₂ δppm 1H à 7,18 ppm référencé sur le TMS (δppm 1H à 0 ppm). Le spectre RMN 1H permet de quantifier la microstructure par intégration des massifs de signaux caractéristiques des différents motifs :

- Le styrène provenant du SBR et des blocs polystyrène. Il est quantifiable dans la zone des aromatiques entre 6,0 ppm et 7,3 ppm pour 5 protons (en retirant l'intégrale du signal de l'impureté du CS₂ à 7,18 ppm).

- Le PB1-2 provenant du SBR. Il est quantifiable dans la zone des éthyléniques entre 4,6 ppm et 5,1 ppm pour 2 protons.

- Le PB1-4 provenant du SBR. Il est quantifiable dans la zone des éthyléniques entre 5,1 ppm et 6,1 ppm pour 2 protons et en supprimant 1 proton du motif PB1-2.

5 - Le PB1-2 hydrogéné provenant de l'hydrogénation et ne présentant que des protons aliphatiques. Les CH₃ pendant du PB1-2 hydrogéné ont été identifiés et sont quantifiables dans la zone des aliphatiques entre 0,4 et 0,8 ppm pour 3 protons.

10 - Le PB1-4 hydrogéné provenant de l'hydrogénation et ne présentant que des protons aliphatiques. Il sera déduit par soustraction des protons aliphatiques des différents motifs en le considérant pour 8 protons.

15 La quantification de la microstructure peut être réalisée en % molaire comme suit : %molaire d'un motif = Intégrale 1H d'un motif / Σ (intégrales 1H de chaque motif). Par exemple pour un motif de styrène : %molaire du styrène = (Intégrale 1H du styrène) / (Intégrale 1H du styrène + Intégrale 1H du PB1-2 + Intégrale 1H du PB1-4 + Intégrale 1H du PB1-2 hydrogéné + Intégrale 1H du PB1-4 hydrogéné).

20 De préférence, dans les élastomères thermoplastiques utiles aux besoins de l'invention, le bloc élastomère SBR est hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 10 à 80 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.

25 De préférence pour l'invention, les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre (« Mn ») allant de 25 000 g/mol à 350 000 g/mol, de préférence de 35 000 g/mol à 250 000 g/mol de manière à conférer aux élastomères thermoplastiques de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation en bande de roulement de pneumatique.

30 De manière particulièrement préférée dans l'invention, le ou les blocs élastomères insaturés sont choisis dans le groupe constitué par les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et isoprène, les copolymères de styrène et de butadiène, et les mélanges de ces élastomères, ces élastomères étant non hydrogénés ou partiellement hydrogénés.

De manière préférée, l'ensemble des blocs élastomères insaturés des élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique représentent au moins 50 % en poids de l'ensemble des blocs élastomères, saturés ou insaturés, de l'ensemble des élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique.

Comme expliqué précédemment, les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention comprennent également au moins un bloc thermoplastique.

Par bloc thermoplastique, on entend un bloc constitué de monomères polymérisés et ayant une température de transition vitreuse, ou une température de fusion dans le cas des polymères semi-cristallins, supérieure ou égale à 80°C, de préférence variant de 80°C à 250°C, plus préférentiellement variant de 80°C à 200°C, et en particulier variant de 80°C à 180°C.

En effet, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on peut observer une température de fusion supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, on prend en compte pour la définition ci-dessus la température de fusion et non pas la température de transition vitreuse.

Le ou les blocs thermoplastiques peuvent être constitués à partir de monomères polymérisés de diverses natures.

En particulier, le ou les blocs thermoplastiques peuvent être choisis dans le groupe constitué par les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polyacétals, les polyéthers (polyoxyde d'éthylène, polyphénylène éther), les polysulfures de phénylène, les polyfluorés (FEP, PFA, ETFE), les polystyrènes, les polycarbonates, les polysulfones, le polyméthylméthacrylate, le polyétherimide, les copolymères thermoplastiques tels que le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), et les mélanges de ces polymères.

Le ou les blocs thermoplastique peuvent également être obtenus à partir des monomères choisis parmi :

- l'acénaphthylène : l'homme de l'art pourra par exemple se référer à l'article de Z. Fodor et J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705 ;

5 - l'indène et ses dérivés tels que par exemple le 2-méthylindène, le 3-méthylindène, le 4-méthylindène, les diméthylindène, le 2-phénylindène, le 3-phénylindène et le 4-phénylindène ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer au document de brevet US4946899, par les inventeurs Kennedy, Puskas, Kaszas et Hager et aux documents J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager
10 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1992) 30, 41 et J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572-6577 ;

15 - l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, J.P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 et J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80.

20 Selon une variante de l'invention, les monomères ci-dessus peuvent être copolymérisés avec au moins un autre monomère tant que celui-ci ne modifie pas le caractère thermoplastique du bloc, c'est-à-dire que le bloc a une température de transition vitreuse, ou une température de fusion dans le cas des polymères semi-cristallins, supérieure ou égale à 80°C.

25 A titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère polymérisé, peut être choisi parmi les monomères diènes, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone, et les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, tels qu'ils sont
30 définis dans la partie concernant le bloc élastomère.

Comme expliqué ci-dessus, le ou les blocs thermoplastiques peuvent être choisis parmi les polystyrènes et les polymères comprenant au moins un bloc polystyrène.

Concernant les polystyrènes, ceux-ci sont obtenus à partir de monomères styréniques.

Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description tout monomère comprenant du styrène, non substitué
5 comme 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 diphényléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (par exemple l'o-
10 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-
15 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.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène, dans les élastomères thermoplastiques utilisables
20 selon l'invention, est compris entre 5 % et 50 %. En dessous du minimum indiqué, le caractère thermoplastique de l'élastomère risque de diminuer de manière sensible tandis qu'au-dessus du maximum préconisé, l'élasticité de la bande de roulement peut être affectée. Pour ces raisons, le taux de styrène est plus préférentiellement compris
25 entre 10 % et 40 %.

La proportion des blocs thermoplastiques dans les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention est déterminée d'une part par les propriétés de thermoplasticité que doivent présenter les élastomères thermoplastiques.

30 Le ou les blocs thermoplastiques sont préférentiellement présents dans des proportions suffisantes pour préserver le caractère thermoplastique des élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention. Le taux minimum de blocs thermoplastiques dans les

élastomères thermoplastiques peut varier en fonction des conditions d'utilisation des élastomères thermoplastiques.

5 D'autre part, la capacité des élastomères thermoplastiques à se déformer lors de la préparation du pneu peut également contribuer à déterminer la proportion des blocs thermoplastiques dans les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention.

10 De préférence, les blocs thermoplastiques des élastomères thermoplastiques présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre (« Mn ») allant de 5 000 g/mol à 150 000 g/mol, de manière à conférer aux élastomères thermoplastiques de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation en bande de roulement de pneumatique.

15 De manière particulièrement préférée dans l'invention, le ou les blocs thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les polystyrènes, les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, et les mélanges de ces polymères.

20 De manière tout particulièrement préférée dans l'invention, le ou les blocs thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les polystyrènes, les polyesters, les polyamides, et les mélanges de ces polymères.

25 De manière préférée dans l'invention, le ou les élastomères thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les copolymères à blocs styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/butadiène/isoprène/styrène (SBIS), styrène/copolymère butadiène-styrène éventuellement partiellement hydrogéné/styrène (SOE), styrène/butadiène partiellement hydrogéné/styrène (SBBS) et les mélanges de ces copolymères.

30 A titre d'exemples d'élastomères thermoplastiques commercialement disponibles et utilisables selon l'invention, on peut citer les élastomères de type SIS commercialisés par Kuraray, sous le nom « Hybrar 5125 », ou commercialisés par Kraton sous le nom de « D 1161 » ou encore les élastomères de type SBS linéaire commercialisé par Polimeri Europa sous la dénomination « Europrene

SOL T 166 » ou SBS étoilé commercialisés par Kraton sous la dénomination « D1184 ». On peut également citer les élastomères commercialisés par la société Dexco Polymers sous la dénomination de « Vector » (par exemple « Vector 4114 », « Vector 8508 »).

5 De préférence, le ou les élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique représentent plus de 50 % en poids, plus
préférentiellement plus de 65 % en poids, encore plus
préférentiellement au moins 70 % en poids, et en particulier au moins
10 75 % en poids, par rapport au poids de l'ensemble des élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique.

De manière particulièrement préférée, le ou les élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et
au moins un bloc thermoplastique sont les seuls élastomères
15 thermoplastiques de la matrice élastomérique.

Il est également possible que les élastomères thermoplastiques présentés ci-dessus, qu'ils comprennent au moins un bloc élastomère insaturé ou non, soit en mélange avec d'autres élastomères non-thermoplastiques.

20 Ainsi, le taux en élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique de la bande de roulement varie généralement de 65 à 100 pce, de préférence de 70 à 100 pce, plus préférentiellement de 75 à 100 pce, et encore plus préférentiellement de 95 à 100 pce.

De manière particulièrement préférée, le ou les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention sont les seuls
25 élastomères de la matrice élastomérique de la bande de roulement.

De manière tout particulièrement préférée, le ou les élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique sont les seuls élastomères
30 de la matrice élastomérique de la bande de roulement.

Le ou les élastomères thermoplastiques décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable la bande de roulement utilisable selon l'invention.

Cependant, dans le cas où les élastomères thermoplastiques sont mélangés à des élastomères non-thermoplastiques, la matrice élastomérique de la bande de roulement selon l'invention peut comporter alors un ou plusieurs caoutchoucs diéniques à titre
5 d'élastomère non-thermoplastique.

Par élastomère ou caoutchouc « diénique », doit être compris de manière connue un ou plusieurs élastomères issus au moins en partie (c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone,
10 conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ».

On entend en général par « essentiellement insaturé », un
15 élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (% en mole). Dans la catégorie des élastomères diéniques « essentiellement insaturés », on entend en particulier par élastomère diénique « fortement insaturé » un
20 élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50 %.

C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains caoutchoucs butyl ou les copolymères de diènes et d'alpha oléfines type EPDM peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques
25 « essentiellement saturés » (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15 %).

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique, quelque soit la catégorie ci-dessus, susceptible d'être utilisé dans la bande de roulement utilisable selon
30 l'invention :

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

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

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

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

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le
15 butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1 - C_5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, les aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques
20 conviennent 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.

Les copolymères des élastomères diéniques peuvent contenir
25 entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères diéniques peuvent 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
30 randomisant employées. Les élastomères peuvent par exemple être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels

comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que la benzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

Comme expliqué précédemment, la bande de roulement utilisable dans le pneumatique selon l'invention comprend un système de réticulation à base du soufre ou d'un donneur de soufre et d'un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation.

Par l'expression « à base du », il faut entendre que le système de réticulation comporte un mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés dans le système de réticulation, et en particulier le soufre ou le donneur de soufre, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux ou avec les autres constituants de la bande de roulement, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la bande de roulement, en particulier au cours de sa réticulation.

Parmi les agents donneurs de soufre, on peut citer par exemple le tétrasulfure de dipentaméthyléthiurame (DPTT), le soufre polymérique ou le disulfure de caprolactame (CLD).

De manière préférée, le taux en soufre ou en donneur de soufre de la bande de roulement varie de 0,1 à 8 pce, de préférence varie de 0,2 à 6 pce, plus préférentiellement varie de 0,5 à 5 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère).

Le système de réticulation comprend également un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation.

Le ou les accélérateurs de vulcanisation sont de préférence choisis parmi les accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, les accélérateurs de type thiurames, les accélérateurs de type dithiocarbamates, les accélérateurs de type dithiophosphates et les
5 mélanges de ces composés.

De manière particulièrement préférée, le ou les accélérateurs de vulcanisation sont choisis parmi le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS), le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (DCBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (TBBS), le N-ter-
10 butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (TBSI), le tétrabenzyle thiurame disulfure (TBzTD), le dibenzyl dithiocarbamate de zinc (ZBEC), le dibutyldithiophosphate de zinc (ZBPD) et les mélanges de ces composés.

De manière tout particulièrement préférée, l'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS).
15

Le taux en accélérateurs de vulcanisation de la bande de roulement varie généralement de 0,2 à 10 pce, de préférence varie de 0,7 à 7 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère).

Dans un mode tout particulièrement préféré de l'invention, le rapport pondéral entre le taux de soufre ou de donneur de soufre et le
20 taux d'accélérateurs de vulcanisation de la bande de roulement est inférieur ou égal à 1.

La bande de roulement utilisable dans le pneumatique selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs choisis
25 parmi l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, les dérivés guanidiques, en particulier la 1,3-diphénylguanidine et les mélanges de ces composés.

La bande de roulement utilisable selon l'invention peut également comprendre une charge renforçante.

En particulier, on peut utiliser tout type de charge habituellement utilisée pour la fabrication de pneumatiques, par
30 exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTI),
5 comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772), voire même N990.

Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu dans
10 la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » voire « charge non noire » (« non-black filler ») par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un
15 agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes
20 hydroxyle (-OH) à sa surface.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique
25 renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la
30 silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$. 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, 5 les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère, on peut par exemple utiliser de manière connue un agent de couplage 10 (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, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

15 Le taux volumique de charge renforçante, optionnelle, dans la bande de roulement (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine allant de 0 à 30 %, ce qui correspond environ à un taux de 0 à 100 pce pour une bande de roulement sans plastifiant. Préférentiellement la bande de 20 roulement utilisable selon l'invention comprend moins de 30 pce de charge renforçante et plus préférentiellement moins de 10 pce.

Selon une variante préférentielle de l'invention, la bande de roulement ne contient pas de charge renforçante.

De la même manière, la bande de roulement utilisable selon 25 l'invention peut contenir une ou plusieurs charges micrométriques, inertes telles que les charges lamellaires connues de l'homme de l'art.

De préférence, la bande de roulement utilisable selon l'invention ne contient pas de charge micrométrique.

30 Le ou les élastomères thermoplastiques décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable la bande de roulement selon l'invention.

Toutefois, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la bande de roulement peut comporter également, au moins un agent plastifiant, tel qu'une huile (ou huile plastifiante ou huile

d'extension) ou une résine plastifiante dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre de la bande de roulement, particulièrement son intégration au pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

5 On peut utiliser toute huile, de préférence à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques. A température ambiante (23°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour
10 leur contenant), par opposition notamment à des résines ou des caoutchoucs qui sont par nature solides. On peut également utiliser tout type de résine plastifiante connue de l'homme du métier.

 Par exemple, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles paraffiniques, telle qu'une huile paraffinique à
15 basse viscosité (PABV).

 Ainsi, dans un mode particulier de la présente invention, le au moins un agent plastifiant est une huile paraffinique.

 L'homme du métier saura, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ajuster la quantité de plastifiant
20 en fonction des élastomères thermoplastiques utilisés (comme indiqué précédemment) ; des conditions particulières d'usage du pneumatique muni de la bande de roulement.

 Lorsqu'elle est utilisée, on préfère que le taux d'huile d'extension soit compris dans un domaine variant de 0 à 80 pce, préférentiellement de 0 à 50 pce, plus préférentiellement de 5 à 50 pce
25 selon la température de transition vitreuse et le module visés pour la bande de roulement.

 La bande de roulement décrite précédemment peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les bandes de
30 roulements connues de l'homme du métier. On choisira par exemple un ou plusieurs additifs choisis parmi les agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, les divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore les promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure de l'objet pneumatique.

De manière préférentielle, la bande de roulement ne contient pas tous ces additifs en même temps et de manière encore plus préférentielle, la bande de roulement ne contient aucun de ces agents.

5 Outre les élastomères précédemment décrits, la composition de la bande de roulement pourrait aussi comporter, toujours selon une fraction pondérale minoritaire par rapport aux élastomères thermoplastiques, des polymères autres que des élastomères, tels que par exemple des polymères thermoplastiques. Lorsqu'ils sont présents dans la bande de roulement, on préfère que le taux total de polymères
10 thermoplastiques non élastomériques soit inférieur à 40 pce, préférentiellement compris entre 5 et 30 pce, et plus préférentiellement compris entre 10 et 25 pce.

Ces polymères thermoplastiques peuvent être notamment les polymères de poly(para-phénylène éther) (noté en abrégé « PPE »).
15 Ces polymères thermoplastiques PPE sont bien connus de l'homme du métier, ce sont des résines solides à température ambiante (20°C) compatibles avec les polymères styréniques, qui sont notamment utilisées pour augmenter la température de transition vitreuse d'élastomères thermoplastique dont le bloc thermoplastique est un bloc styrénique (voir par exemple « Thermal, Mechanical and
20 Morphological Analyses of Poly (2,6-dimethyl-1, 4 phenylene oxide)/Styrene-Butadiene-Styrene Blends », Tucker, Barlow and Paul, Macromolecules, 1988, 21, 1678-1685).

Cette bande de roulement peut-être montée sur un pneumatique de manière classique, ledit pneumatique comprenant en plus de la
25 bande de roulement, un sommet, deux flancs et deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets, et une armature de sommet.

Optionnellement, le pneumatique selon l'invention peut
30 comprendre en outre une sous-couche ou une couche d'adhésion entre la portion sculptée de la bande de roulement et l'armature de sommet.

De manière générale, le pneumatique selon l'invention est destiné à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (« Sport Utility Vehicles »), deux roues (notamment motos), avions,

ainsi que des véhicules industriels tels que des camionnettes, des poids-lourds et autres véhicules de transport ou de manutention.

5 A titre de poids lourds, on pourra notamment comprendre des métros, des bus et des engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques et véhicules hors-la-route comme les engins agricoles ou de génie civil.

La bande de roulement utilisable selon l'invention présente la particularité d'être réticulée.

10 Ainsi, elle permet de conférer à la bande de roulement une rigidité à haute température améliorée.

Par conséquent, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'un pneumatique tel que défini ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :

- 15 - extrusion de la bande de roulement, puis
- pose de la bande de roulement extrudée sur le pneumatique, puis
- cuisson du pneumatique.

20 Ainsi, la bande de roulement du pneumatique selon l'invention est tout d'abord préparée de façon classique, par incorporation des différents composants dans une extrudeuse bi-vis, de façon à réaliser la fusion de la matrice et une incorporation de tous les ingrédients, puis utilisation d'une filière permettant de réaliser le profilé.

25 Les différents composants de la bande de roulement sont en particulier les élastomères thermoplastiques vus précédemment qui sont disponibles par exemple sous la forme de billes ou de granulés.

La bande de roulement est ensuite posée sur le pneumatique.

Le pneumatique est ensuite cuit. La bande de roulement est alors généralement sculptée dans le moule de cuisson du pneumatique.

30 L'invention ainsi que ses avantages seront compris de manière plus approfondie, à la lumière des figures, ainsi que des exemples de réalisation qui suivent.

La figure 1 annexée représente de manière schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un pneumatique conforme à l'invention.

Ce pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé comportant une bande de roulement 3 (pour simplifier, comportant une structure très simple) dont la partie radialement externe (3a) est destinée à entrer au contact avec la route, deux bourrelets inextensibles 4 dans
5 lesquels est ancrée une armature de carcasse 6. Le sommet 2, réuni auxdits bourrelets 4 par deux flancs 5, est de manière connue en soi renforcé par une armature de sommet ou « ceinture » 7 au moins en partie métallique et radialement externe par rapport à l'armature de carcasse 6.

10 Plus précisément, une ceinture de pneumatique est généralement constituée d'au moins deux nappes de ceinture superposées, dites parfois nappes « de travail » ou nappes « croisées », dont les éléments de renforcement ou « renforts » sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres à l'intérieur d'une nappe,
15 mais croisés d'une nappe à l'autre, c'est-à-dire inclinés, symétriquement ou non, par rapport au plan circonférentiel médian, d'un angle qui est généralement compris entre 10° et 45° selon le type de pneumatique considéré. Chacune de ces deux nappes croisées est constituée d'une matrice de caoutchouc ou « gomme de calandrage »
20 enrobant les renforts. Dans la ceinture, les nappes croisées peuvent être complétées par diverses autres nappes ou couches de caoutchouc auxiliaires, de largeurs variables selon les cas, comportant ou non des renforts ; on citera à titre d'exemple de simples coussins de gomme, des nappes dites « de protection » chargées de protéger le reste de la
25 ceinture des agressions externes, des perforations, ou encore des nappes dites « de frettage » comportant des renforts orientés sensiblement selon la direction circonférentielle (nappes dites « à zéro degré »), qu'elles soient radialement externes ou internes par rapport aux nappes croisées.

30 Pour le renforcement des ceintures ci-dessus, en particulier de leurs nappes croisées, nappes de protection ou nappes de frettage, on utilise généralement des renforts sous forme de câbles d'acier (« steel cords ») ou des câblés textiles (« textile cords ») constitués de fils fins assemblés entre eux par câblage ou retordage.

L'armature de carcasse 6 est ici ancrée dans chaque bourrelet 4 par enroulement autour de deux tringles (4a, 4b), le retournement (6a, 6b) de cette armature 6 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 8. L'armature de carcasse 6 est constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles textiles radiaux, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 7. Bien entendu, ce pneumatique 1 comporte en outre de manière connue une couche 9 de gomme ou élastomère intérieure (communément appelée « gomme intérieure » ou « inner liner ») qui définit la face radialement interne du pneumatique et qui est destinée à protéger la nappe de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au pneumatique.

Méthode de mesure

Mesure de $G'(T)$ (module élastique de cisaillement)

- 5 La méthode de mesure de $G'(T)$ utilise une machine de rhéologie RPA 2000LV (rhéomètre à disque oscillant) équipée du capteur de viscosité standard 200 in.lbs (22,6 Nm). La machine RPA permet de solliciter en torsion un échantillon de matériau enfermé dans une chambre (ou enceinte) à parois biconiques.
- 10 Pour réaliser la mesure, on dépose un échantillon de matériau d'environ 30 mm de diamètre et de masse d'environ 5 g dans l'enceinte du RPA (un volume total de 8 cm³ est considéré comme optimal ; la quantité est suffisante lorsqu'une petite quantité d'échantillon s'échappe de chaque côté de l'enceinte et est visible à la fin du test).
- 15 De préférence, le matériau est préalablement découpé dans une feuille de ce matériau. Dans le cas où cette feuille de matériau n'a pas une épaisseur suffisante, on peut empiler les sections de cette feuille de matériau.
- 20 Dans un premier temps, le temps optimal de réticulation T95 à 170°C pour l'échantillon est déterminé à l'aide du rhéomètre RPA 200LV selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique, ΔCouple , en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme
- 25 DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : T α (par exemple T95) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 95%) de l'écart entre les couples minimum et maximum.
- 30 Dans un deuxième temps on réalise une opération de mise en forme, en appliquant à l'échantillon enfermé dans la chambre une température de 170°C pendant le temps T95, défini dans la première étape, avec une déformation de 2,8 % crête-crête à 1,7 Hz.
- A la fin de cette opération, l'échantillon est parfaitement moulé dans l'enceinte fermée du RPA. L'échantillon est ensuite refroidi à 40°C directement dans la chambre du RPA. Il est alors possible de

débuter la mesure de la valeur de G' à 5 % de déformation crête-crête et 10 Hz dans une gamme de température variant de 40 à 200°C (rampe : 3°C/min).

On obtient une courbe de variation de G' en fonction de la température (telle que celle de la figure 2), sur laquelle on peut extraire les module G' de la composition à 40°C et à 200°C.

Les étapes de mise en forme et de mesure de G' sont faites sans intervention, par programmation de la machine RPA.

Au final, on calcule le rapport $G'(200^\circ\text{C})/G'(40^\circ\text{C})$.

Plus ce ratio est élevé, meilleure est la conservation des propriétés mécaniques en température.

Exemples

Exemple 1 : pneumatique à base d'un élastomère thermoplastique SIS à fort taux de motifs isoprène 3,4

Une composition de bande de roulement comparative A0 et des compositions de bandes de roulement utilisables dans un pneumatique selon l'invention A1 à A5 ont été préparées par extrusion sur la base du tableau 1 ci-après. Les valeurs sont indiquées en pce.

Tableau 1

Bande de roulement	A0	A1	A2	A3	A4	A5
SIS ⁽¹⁾	100	100	100	100	100	100
Soufre	0	1,6	3,2	4,8	2,4	1,2
Accélérateur de vulcanisation ⁽²⁾	0	1,6	3,2	4,8	0,9	2,4

(1) Elastomère thermoplastique SIS « Hybrar 5125 » de la société Kuraray (copolymère à blocs styrène-isoprène-styrène)

(2) CBS : N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide

Les modules $G'(T)$ à 40°C et 200°C des bandes de roulement A0 à A5 ont été mesurés.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-après.

5

Tableau 2

Bande de roulement	Rapport ($G'(200^{\circ}\text{C})/G'(40^{\circ}\text{C})$) x 100	Rapport ($G'(200^{\circ}\text{C})/G'(40^{\circ}\text{C})$) en % par rapport à A0
A0	3,8	100
A1	11,7	310
A2	20,1	532
A3	24,4	647
A4	5,8	154
A5	17,2	455

On constate que toutes les formulations contenant le soufre présentent une amélioration de la tenue en température.

10

Exemple 2 : pneumatique à base d'un élastomère thermoplastique SIS

15

Une composition de bande de roulement comparative B0 et des compositions de bandes de roulement utilisables dans un pneumatique selon l'invention B1 à B5 ont été préparées par extrusion sur la base du tableau 3 ci-après. Les valeurs sont indiquées en pce.

Tableau 3

Bande de roulement	B0	B1	B2	B3	B4	B5
SIS ⁽¹⁾	100	100	100	100	100	100
Soufre	0	1,7	3,4	5,1	2,6	1,3
Accélérateur de vulcanisation ⁽²⁾	0	1,7	3,4	5,1	1,0	2,6

(1) Elastomère thermoplastique SIS « Kraton D1161 » de la société Kaneka

5 (2) CBS : N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide

Les modules $G'(T)$ à 40°C et 200°C des bandes de roulement B0 à B5 ont été mesurés.

10 Les résultats sont présentés dans le tableau 4 ci-après.

Tableau 4

Bande de roulement	Rapport ($G'(200^{\circ}\text{C})/G'(40^{\circ}\text{C})$) x 100	Rapport ($G'(200^{\circ}\text{C})/G'(40^{\circ}\text{C})$) en % par rapport à B0
B0	8,8	100
B1	24,9	284
B2	30,9	353
B3	31,3	357
B4	13,0	149
B5	35,3	403

La figure 2 présente en particulier les résultats obtenus pour les bandes de roulement B0 à B3 (courbe A : B0, courbe B : B1, courbe C : B2 et courbe D : B3).

La figure 2 montre l'évolution de la composante élastique du module de cisaillement en fonction de la température pour ces quatre bandes de roulement.

Ainsi, ces courbes mettent en avant un écoulement à haute température bien moindre pour les bandes de roulement ayant subi une réticulation que pour la bande de roulement comparative n'ayant pas subi de réticulation.

Exemple 3 : pneumatique à base d'un élastomère thermoplastique SBS

Une composition de bande de roulement comparative B0 et des compositions de bandes de roulement utilisables dans un pneumatique selon l'invention C1 à C5 ont été préparées par extrusion sur la base du tableau 5 ci-après. Les valeurs sont indiquées en pce.

Tableau 5

Bande de roulement	C0	C1	C2	C3	C4	C5
SBS ⁽¹⁾	100	100	100	100	100	100
Soufre	0	1,4	2,8	4,2	2,1	1,1
Accélérateur de vulcanisation ⁽²⁾	0	1,4	2,8	4,2	0,8	2,1

(1) Elastomère thermoplastique SBS « Europrene Solt 166 » de la société Polimeri Europa

(2) CBS : N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide

Les modules $G'(T)$ à 40°C et 200°C des bandes de roulement C0 à C5 ont été mesurés.

Les résultats sont présentés dans le tableau 6 ci-après.

5

Tableau 6

Bande de roulement	Rapport ($G'(200^{\circ}\text{C})/G'(40^{\circ}\text{C})$) x 100	Rapport ($G'(200^{\circ}\text{C})/G'(40^{\circ}\text{C})$) en % par rapport à C0
C0	2,2	100
C1	14,8	657
C2	21,7	965
C3	22,3	992
C4	10,7	477
C5	24,7	1097

Ainsi, ces résultats pour trois types d'élastomères thermoplastiques mettent en avant un écoulement à haute température bien moindre pour les bandes de roulement comprenant du soufre et un accélérateur de vulcanisation par rapport à une bande de roulement comparative n'en comprenant pas.

Ainsi, on constate que les bandes de roulement comprenant du soufre et un accélérateur de vulcanisation présentent une amélioration de la tenue en température par rapport à des bandes de roulement n'en comprenant pas.

REVENDICATIONS

1. Pneumatique (1) comprenant une bande de roulement (3), un sommet avec une armature de sommet (2), deux flancs (5), deux bourrelets (4), une armature de carcasse (6) ancrée aux deux bourrelets (4) et s'étendant d'un flanc (5) à l'autre, la bande de roulement comprenant a) une matrice élastomérique qui comprend majoritairement en poids un ou plusieurs élastomères thermoplastiques, un ou plusieurs de ces élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique, et b) un système de réticulation à base du soufre ou d'un donneur de soufre et d'un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation.

2. Pneumatique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les élastomères thermoplastiques ont une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 25°C, de préférence inférieure ou égale à 10°C.

3. Pneumatique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre des élastomères thermoplastiques est comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol, de préférence est comprise entre 40 000 et 400 000 g/mol, et plus préférentiellement est comprise entre 50 000 et 300 000 g/mol.

4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les blocs élastomères insaturés des élastomères thermoplastiques sont choisis parmi :

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

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

c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène, ainsi que les versions halogénés.

5 5. Pneumatique selon la revendication 4, caractérisé en ce que le ou les blocs élastomères insaturés des élastomères thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et isoprène, les copolymères de styrène et de butadiène, et les mélanges de ces élastomères, ces élastomères étant non hydrogénés ou partiellement hydrogénés.

10 6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les blocs thermoplastiques des élastomères thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les polyoléfines, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polyacétals, les polyéthers, les polysulfures de phénylène, les polyfluorés, les polystyrènes, les polycarbonates, les polysulfones, le polyméthylméthacrylate, le polyétherimide, les copolymères thermoplastiques, et les mélanges de ces polymères.

15 7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les blocs thermoplastiques des élastomères thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les polystyrènes, les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, et les mélanges de ces polymères, et de préférence sont choisis dans le groupe constitué par les polystyrènes, les polyesters, les polyamides, et les mélanges de ces polymères.

20 8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les élastomères thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les copolymères à blocs styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/butadiène/isoprène/styrène (SBIS), styrène/copolymère butadiène-styrène éventuellement partiellement hydrogéné/styrène (SOE), styrène/butadiène partiellement hydrogéné/styrène (SBBS) et les mélanges de ces copolymères.

9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux en élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique de la bande de roulement varie de 65 à 100 pce, de préférence varie de 70 à 100 pce, plus
5 préférentiellement varie de 75 à 100 pce, et encore plus préférentiellement varie de 95 à 100 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère).

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les élastomères thermoplastiques sont les seuls élastomères de la matrice élastomérique de la bande de roulement.

11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les élastomères comprenant au moins un bloc élastomère insaturé et au moins un bloc thermoplastique
15 sont les seuls élastomères de la matrice élastomérique de la bande de roulement.

12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux en soufre ou en donneur de soufre de la bande de roulement varie de 0,1 à 8 pce, de préférence
20 varie de 0,2 à 6 pce, plus préférentiellement varie de 0,5 à 5 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère).

13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système de réticulation comprend un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation choisis parmi les
25 accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, les accélérateurs de type thiurames, les accélérateurs de type dithiocarbamates, les accélérateurs de type dithiophosphates, et les mélanges de ces composés, et de préférence choisis parmi le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS), le N,N-dicyclohexyl-
30 2-benzothiazyle sulfénamide (DCBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (TBBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (TBSI), le tétrabenzyle thiurame disulfure (TBzTD), le dibenzylldithiocarbamate de zinc (ZBEC), le dibutyldithiophosphate de zinc (ZBPD) et les mélanges de ces composés, et plus

préférentiellement l'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS).

5 14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux en accélérateur(s) de vulcanisation de la bande de roulement varie de 0,2 à 10 pce, de préférence varie de 0,7 à 7 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère).

10 15. Pneumatique selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le rapport pondéral entre le taux de soufre ou de donneur de soufre et le taux d'accélérateurs de vulcanisation de la bande de roulement est inférieur ou égal à 1.

15 16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la bande de roulement comprend en outre un ou plusieurs additifs choisis parmi l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, les dérivés guanidiques, en particulier la 1,3-diphénylguanidine et les mélanges de ces composés.

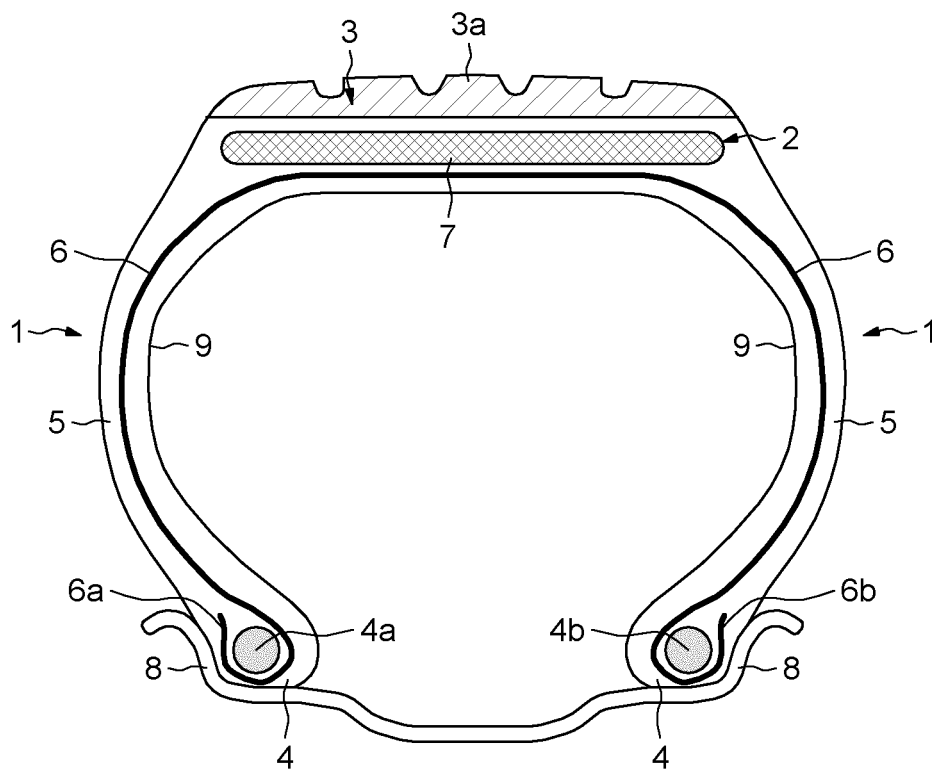
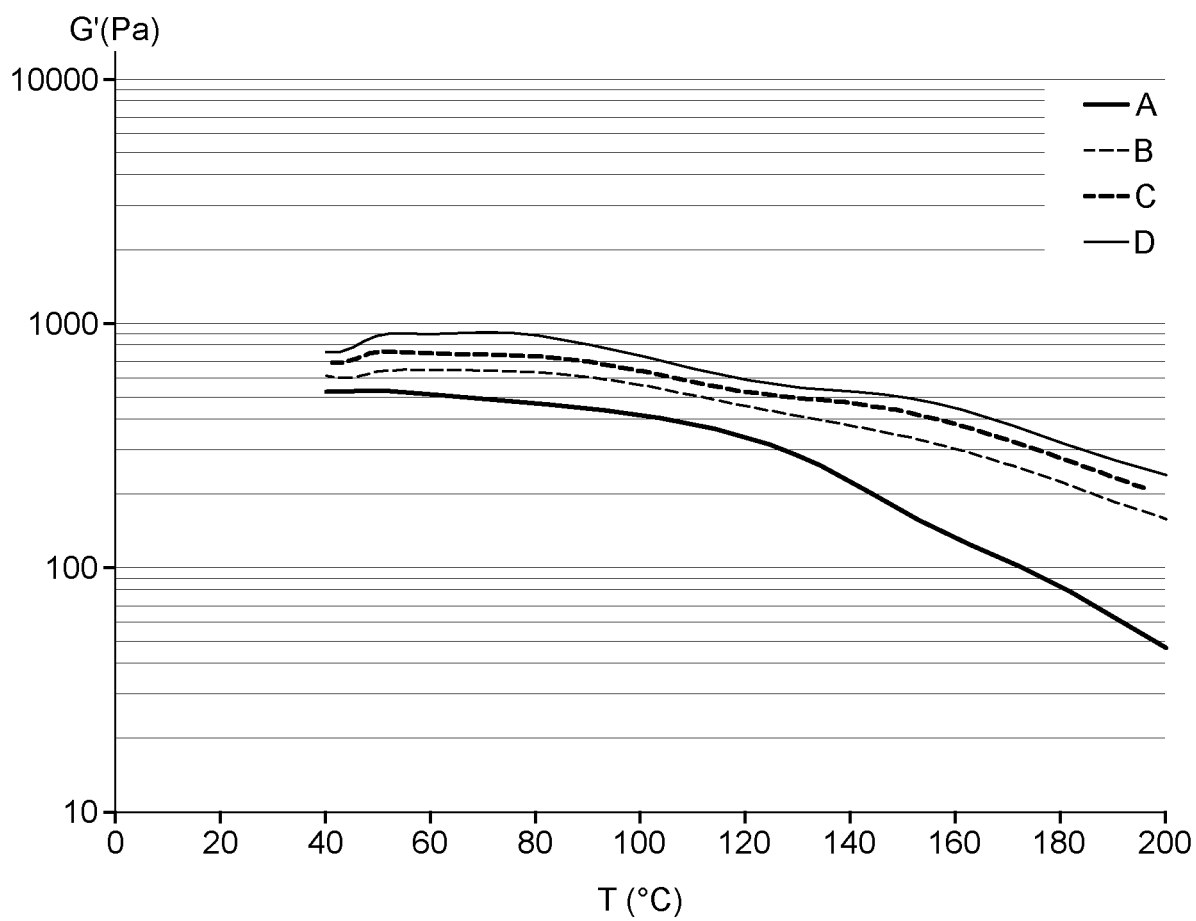
17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la bande de roulement comprend en outre au moins un agent plastifiant.

20 18. Pneumatique selon la revendication 17, caractérisé en ce que le ou les agents plastifiants sont choisis parmi les résines plastifiantes et les huiles plastifiantes.

19. Pneumatique selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que l'agent plastifiant est une huile paraffinique.

25 20. Procédé de préparation d'un pneumatique tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :

- extrusion de la bande de roulement, puis
- pose de la bande de roulement extrudée sur le pneumatique,
- 30 puis
- cuisson du pneumatique.

1/1
FIG.1**FIG.2**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 831075
FR 1661142

[illegible]

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1661142 FA 831075

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-08-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013087484 A1	20-06-2013	CN 103975012 A	06-08-2014
		EP 2791237 A1	22-10-2014
		FR 2984339 A1	21-06-2013
		JP 2015500909 A	08-01-2015
		US 2014343190 A1	20-11-2014
		WO 2013087484 A1	20-06-2013
