



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2013/06/10  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/12/19  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2020/09/08  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2014/12/03  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2013/061875  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2013/186150  
(30) Priorité/Priority: 2012/06/12 (FR1255473)

(51) CI.Int./Int.Cl. C08K 3/04 (2006.01)  
(72) Inventeurs/Inventors:  
JOSEPH, AURELIE, FR;  
DE GAUDEMARIS, BENOIT, FR;  
SEVIGNON, MARC, FR  
(73) Propriétaires/Owners:  
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS  
MICHELIN, FR;  
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A., CH  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION ELASTOMERIQUE PRESENTANT UNE CONDUCTIVITE THERMIQUE AMELIOREE

(54) Title: ELASTOMERIC COMPOSITION WITH IMPROVED THERMAL CONDUCTIVITY

**(57) Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge comprenant du noir de carbone et une charge inorganique, et un système de réticulation, caractérisé en ce que le taux de charge inorganique est supérieur ou égal à 5 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, et représente au plus 50% en fraction massique de l'ensemble de la charge totale de la composition, et que le noir de carbone comprend au moins un noir de carbone dérivé de l'acétylène, avec un taux supérieur à 3 pce, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% du noir de carbone présent dans la composition en fraction massique, et en ce que la composition comprend une huile plastifiante ou une résine plastifiante avec un taux total d'huile plastifiante et de résine plastifiante inférieur à 30 pce.

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



## (10) Numéro de publication internationale

WO 2013/186150 A1

(43) Date de la publication internationale  
19 décembre 2013 (19.12.2013)

(51) Classification internationale des brevets :  
**C08K 3/04** (2006.01)

(74) Mandataire : COHEN, Sylvia; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2013/061875

(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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

(22) Date de dépôt international :  
10 juin 2013 (10.06.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1255473 12 juin 2012 (12.06.2012) FR

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

(72) Inventeurs : JOSEPH, Aurélie; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63400 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). DE GAUDEMARIS, Benoît; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). SEVIGNON, Marc; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

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



WO 2013/186150 A1

(54) Title : ELASTOMERIC COMPOSITION WITH IMPROVED THERMAL CONDUCTIVITY

(54) Titre : COMPOSITION ELASTOMERIQUE PRÉSENTANT UNE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE AMÉLIORÉE

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition based on at least one diene elastomer, one filler comprising carbon black and one inorganic filler, and one crosslinking system, characterized in that the inorganic filler content is greater or equal to 5 parts by weight per 100 parts by weight of elastomer, phr, and represents at most 50% by weight fraction of the whole of the total filler of the composition, and that the carbon black comprises at least one acetylene-derived carbon black, with a content greater than 3 phr, the amount of acetylene-derived carbon black representing more than 50% of the carbon black present in the composition by weight fraction, and in that the composition comprises a plasticizing oil or a plasticizing resin with a total content of plasticizing oil and of plasticizing resin of less than 30 phr.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge comprenant du noir de carbone et une charge inorganique, et un système de réticulation, caractérisé en ce que le taux de charge inorganique est supérieur ou égal à 5 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, et représente au plus 50% en fraction masse de l'ensemble de la charge totale de la composition, et que le noir de carbone comprend au moins un noir de carbone dérivé de l'acétylène, avec un taux supérieur à 3 pce, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% du noir de carbone présent dans la composition en fraction massique, et en ce que la composition comprend une huile plastifiante ou une résine plastifiante avec un taux total d'huile plastifiante et de résine plastifiante inférieur à 30 pce.

Titre: COMPOSITION ELASTOMERIQUE PRESENTANT UNE CONDUCTIVITE THERMIQUE AMELIOREE

L'invention concerne une composition de caoutchouc pour pneumatique à base d'au moins un élastomère diénique, une charge comprenant du noir de carbone et une charge inorganique et un système de réticulation, ayant une conductivité thermique améliorée.

Il est connu que les bandes de roulement des pneumatiques utilisés pour le Génie Civil sont particulièrement sensibles à l'augmentation de température. Or on cherche sans cesse à améliorer les propriétés des pneumatiques et en particulier leur résistance à l'usure.

Une telle amélioration est généralement obtenue par l'utilisation en bande de roulement, de charges renforçantes plus fines ou en augmentant le taux de charges renforçantes. Malheureusement quelle que soit la solution adoptée, celle-ci engendre, en particulier pour les pneumatiques Génie Civil de très grandes dimensions, des échauffements internes très importants de la ceinture de renforcement qui peuvent conduire à une auto-combustion du mélange et une dégradation rapide du pneumatique. Il est donc nécessaire d'être capable d'accompagner les améliorations ces solutions d'une forte amélioration de l'évacuation de la chaleur au travers de la bande de roulement.

Différentes solutions ont donc été cherchées permettant d'améliorer les propriétés de dissipation de la chaleur de bande de roulement de pneumatiques destinés au Génie Civil.

Ainsi l'idée est venue de faire appel à des charges renforçantes dont les propriétés de conductivité thermique sont reconnues telles que les noirs de carbone dérivés de l'acétylène. Ainsi par exemple la publication EP 1 767 570 propose différents coupages de noir de carbone « plus classiques », de noirs de carbone dérivés de l'acétylène et de silice dans des bandes de roulement associés à de fort taux de plastifiants (de l'ordre de 100 parties pour cent parties en poids d'élastomère, pce).

Cependant l'utilisation de telle quantité de plastifiants entraîne une dégradation des propriétés mécaniques et hystériétiques des bandes de roulement ainsi obtenues.

Les demanderesses ont découvert de façon surprenante qu'un coupage spécifique de noir de carbone dérivé de l'acétylène et de charge inorganique, permettait d'obtenir des propriétés améliorées de conductivité thermique (malgré la présence d'une charge inorganique connue au contraire pour ne pas être conductrice thermiquement) sans nécessiter l'utilisation de fort taux de plastifiants.

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge comprenant du noir de carbone et une charge inorganique, et un système de réticulation, caractérisé en ce que le taux de charge inorganique est supérieur ou égal à 5 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, et

représente au plus 50% en fraction massique de la charge totale de la composition, et que le noir de carbone comprend au moins un noir de carbone dérivé de l'acétylène, avec un taux supérieur à 3 pce, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% du noir de carbone présent dans la composition en fraction massique, et en ce que la composition comprend une huile plastifiante et/ou résine plastifiante avec un taux total d'huile plastifiante et de résine plastifiante inférieur à 30 pce, plus particulièrement d'au plus 5 pce.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représente plus de 50% de la charge totale présente dans la composition en fraction massique.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le taux de charge inorganique représente plus de 30% en fraction massique de la charge totale de la composition, et encore plus préférentiellement plus de 40% en fraction massique de la charge totale de la composition.

De préférence, la charge inorganique e la composition comprend de la silice, et encore plus préférentiellement une silice de précipitation.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, l'élastomère diénique de la composition est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

L'invention concerne encore un article fini ou semi-fini, une bande de roulement, un pneumatique et un produit semi-fini comportant une composition telle que décrite ci-dessus.

L'invention concerne enfin un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge comprenant du noir de carbone et une charge inorganique, et un système de réticulation, dans laquelle le taux de charge inorganique est supérieur ou égal à 5 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, et représente au plus 50% en fraction massique de l'ensemble de la charge totale de la composition, et dans laquelle le noir de carbone comprend au moins un noir de carbone dérivé de l'acétylène, avec un taux supérieur à 3 pce, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% du noir de carbone présent dans la composition en fraction massique, et dans laquelle la composition comprend une huile plastifiante et/ou résine plastifiante avec un taux total d'huile plastifiante et de résine plastifiante inférieur à 30 pce, plus particulièrement d'au plus 5 pce, et qui comprend les étapes suivantes:

- incorporer à l'élastomère diénique, dans un mélangeur, la charge en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,

- incorporer ensuite : le système de vulcanisation;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

## 5 MESURES ET TESTS UTILISES

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

### 10 Plasticité Mooney

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. 15 Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre).

### 20 Energie rupture

Les indices de déchirabilité sont mesurés à 100°C. On détermine notamment la force à exercer pour obtenir la rupture (FRD, en Mpa) et on mesure la déformation à rupture (DRD, en %) sur une éprouvette de dimensions 10 x 105 x 2,5 mm entaillée au centre de sa longueur 25 sur une profondeur de 5 mm, pour provoquer la rupture de l'éprouvette. Ainsi on peut déterminer l'Energie pour provoquer la rupture (Energie Rupture) de l'éprouvette qui est le produit du FRD et DRD.

### Propriété dynamique

30 La propriétés dynamique  $\tan(\delta)_{\max}$  est mesurée sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les 35 conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99, ou selon les cas à une température différente, dans les exemples les mesures sont effectuées à 60°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 45% (cycle aller), puis de 45% à 0,1% (cycle retour). Le résultat exploité est le facteur de perte  $\tan(\delta)$ . Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan(\delta)$  observée, noté  $\tan(\delta)_{\max}$ ,

### Mesure de conductivité thermique des mélanges

La conductivité thermique est mesurée à 25°C par la méthode de la plaque chaude gardée (PCG). Protocole de mesure :

5

#### Préparation des échantillons

Pour déterminer la conductivité thermique les échantillons se présentent sous la forme d'un cube de coté 15mm et d'épaisseur 2.5mm environ.

10

#### Dispositif de mesure.

L'échantillon cubique, ( $l=15\text{mm}$ ,  $H \geq 2.5\text{mm}$ ) est disposé entre deux échangeurs. Les températures des

15 échangeurs sont maintenues constantes jusqu'à l'obtention d'un équilibre thermique permanent. Dans

notre cas, les échangeurs sont à 20 et 30°C pour une mesure à 25°C.

Deux thermocouples ( $d = 80\mu\text{m}$ ) sont disposés en surface des échangeurs, le relevé de température se fait sur l'axe du cube. Pour éviter les pertes thermiques, l'ensemble du 20 dispositif est isolé avec l'aide d'une garde thermique du même matériau. En régime permanent, on relève les 4 températures suivantes:

$T_1$ : échangeur chaud

$T_2$ : chaufferette (surface inférieures)

$T_3$ : chaufferette (surface supérieures)

25  $T_4$ : échangeur froid

U: tension électrique aux bornes de la chaufferette

I: intensité du courant dans la chaufferette

S : section de l'échantillon

L : longueur de l'échantillon

30  $L_{4-3}$  : longueur réelle de l'échantillon entre chaufferette et échangeur froid

Si  $T_1 = T_2$ , le flux de chaleur  $\Phi$  dissipé dans la chaufferette est entièrement dirigé vers l'échantillon.

35

#### Traitements des mesures-Résultats.

En régime permanent, le gradient thermique est uniforme dans l'échantillon. La densité de flux de chaleur dans l'échantillon est donnée par:

40

$$\frac{\phi}{S} = \frac{UI}{L^2} = \lambda \frac{T_4 - T_3}{L_{4-3}}$$

On en déduit la conductivité thermique de l'échantillon  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{UI}{L^2} \frac{L_{4-3}}{T_4 - T_3}$$

45

## **DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION**

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

10    **Elastomère diénique**

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

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

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

- 30    (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;
- 35    (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'éthyldène norbornène, le dicyclopentadiène;

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

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

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-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, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique 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.

15

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères 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 randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et 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 aminobenzophénone 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, et WO 2008/141702), des groupes alkoxy silane (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, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

35

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et - 70°C et plus particulièrement entre - 10°C et - 60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en

liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de - 40°C à - 80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre - 5°C et - 50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre - 5°C et - 70°C.

En résumé, le ou les élastomères diéniques de la composition selon l'invention sont choisis préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (i.e., pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR). Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre - 10°C et - 55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (pour plus de 50 pce) un élastomère isoprénique. C'est le cas en particulier lorsque les compositions de l'invention sont destinées à constituer, dans les pneumatiques, les matrices de caoutchouc de certaines bandes de roulement (par exemple pour véhicules industriels), de

nappes d'armature de sommet (par exemple de nappes de travail, nappes de protection ou nappes de frettage), de nappes d'armature de carcasse, de flancs, de bourrelets, de protecteurs, de sous-couches, de blocs de caoutchouc et autres gommes internes assurant l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

5

Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

Selon un autre mode de réalisation particulier, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, à une gomme intérieure étanche de pneumatique sans chambre (ou autre élément imperméable à l'air), la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM ou un caoutchouc butyle (éventuellement chloré ou bromé), que ces copolymères soient utilisés seuls ou en mélange avec des élastomères diéniques fortement insaturés tels que cités précédemment, notamment NR ou IR, BR ou SBR.

25 Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend un coupage d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à haute Tg" présentant une Tg comprise entre - 70°C et 0°C et d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à basse Tg" comprise entre -110°C et -80°C, plus préférentiellement entre -105°C et -90°C. L'élastomère à haute Tg est choisi de préférence dans le groupe constitué par les S-SBR, les E-SBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère à basse Tg comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70% ; il consiste de préférence en un polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.  
30  
35 Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple de 30 à 100 pce, en particulier de 50 à 100 pce, d'un élastomère à haute Tg en coupage avec 0 à 70 pce, en particulier de 0 à 50 pce, d'un élastomère à basse Tg ; selon un autre exemple, elle comporte pour la totalité des 100 pce un ou plusieurs SBR préparé(s) en solution.

40

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique de la composition selon l'invention comprend un coupage d'un BR (à titre d'élastomère basse Tg) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%, avec un ou plusieurs S-SBR ou E-SBR (à titre d'élastomère(s) haute Tg).

5

La composition selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

10

### Charge

Les compositions conformes à l'invention, comprennent à titre de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, au moins du noir de carbone et une charge inorganique, le noir de carbone comprend au moins un noir de carbone dérivé de l'acétylène. Pour la présente invention, On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante 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 en dehors des noirs de carbone dérivés de l'acétylène, conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), 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 N400, N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Les noirs de carbone dérivés de l'acétylène, également souvent désignés par les termes « noirs d'acétylène », sont des noirs de carbone fabriqués à partir de l'acétylène en tant que matériau de départ. Les noirs d'acétylène utilisés peuvent consister en tout noir d'acétylène connu de l'homme du métier, en particulier les noirs d'acétylène présentant une surface BET et une surface spécifique CTAB supérieures à 40 m<sup>2</sup>/g, ainsi qu'une structure COAN supérieure à 80 ml/100g. Convient particulièrement à titre de noir de carbone dérivés de l'acétylène des « noirs de carbone d'acétylène » commercialisés par la société Chevron Chemical Compagny, des noirs de carbone dérivés de l'acétylène commercialisés par la société Denki Kagaku Kogyo, tel que le « Denka Black » ou encore, à titre d'exemple, des

noirs de carbone dérivés de l'acétylène commercialisés par la société SN2A tel que le « Y70 ».

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir des charges organiques autres que des noirs de carbone. A titre d'exemple on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793.

Par "charge inorganique" doit être entendu dans 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 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 fonctionnels, notamment hydroxyle (-OH) à sa surface, nécessitant pour être utilisée à titre de charge renforçante l'emploi d'un agent ou système de couplage destiné à assurer une liaison chimique stable entre l'élastomère isoprénique et ladite charge.

Une telle charge inorganique peut donc être utilisée avec un agent de couplage pour permettre le renforcement de la composition de caoutchouc dans laquelle elle est comprise. Elle peut également être utilisée avec un agent de recouvrement (qui n'assure pas de liaison entre la charge et la matrice élastomérique) en complément d'un agent de couplage ou non (dans ce cas la charge inorganique ne joue pas de rôle de renforcement).

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique 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 des mélanges de différentes charges inorganiques, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

Comme charges inorganiques conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La silice utilisée peut être toute silice 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, 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.

Lorsque les compositions de l'invention sont destinées à des bandes de roulement de pneumatique à faible résistance au roulement, la charge inorganique utilisée, en particulier s'il 5 s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m<sup>2</sup>/g.

De manière préférentielle, conviennent particulièrement pour la présente invention les 10 charges inorganiques dont la taille moyenne (en masse) est comprise entre 20 et 300nm, plus préférentiellement entre 20 et 150 nm. Cette taille moyenne est mesurée de manière classique après dispersion, par désagglomération aux ultrasons, de la charge à analyser dans l'eau ou une solution aqueuse contenant un agent tensioactif. Pour une charge inorganique telle que silice, la mesure est réalisée au moyen d'un séđimentomètre centrifuge à détection rayons X 15 type "XDC" ("X-rays Disk Centrifuge"), commercialisé par la société Brookhaven Instruments, selon le mode opératoire qui suit. On réalise une suspension de 3,2 g d'échantillon de charge inorganique à analyser dans 40 ml d'eau, par action durant 8 minutes, à 60% de puissance (60% de la position maxi du "output control"), d'une sonde ultrasons de 1500 W (sonificateur Vibracell 3/4 pouce commercialisé par la société Bioblock); après 20 sonification, on introduit 15 ml de la suspension dans le disque en rotation à une vitesse variant entre 3000 et 6000 tours par minute (la vitesse étant adaptée en fonction de la taille moyenne de la charge : plus la taille est petite, plus la vitesse est élevée) ; après séđimentation pendant 120 minutes, la distribution en masse des tailles de particules et la taille moyenne en masse des particules dw sont calculées par le logiciel du séđimentomètre 25 "XDC" ( $dw = \sum(n_i di^2) / \sum(n_i di)$  avec  $n_i$  nombre d'objets de la classe de taille ou diamètre  $di$ ).

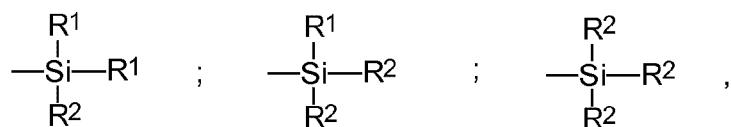
Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer 30 une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules)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

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon 35 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 dits "symétriques" répondant à la formule générale (III) suivante:

(III)  $Z - A - S_x - A - Z$ , dans laquelle:

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5);
- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou des groupements arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, plus particulièrement des alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier le propylène);
- Z répond à l'une des formules ci-après:



10

dans lesquelles:

- les radicaux R<sup>1</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R<sup>2</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyde en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou cycloalcoxyde en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence un groupe choisi parmi alkoxydes en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et cycloalcoxydes en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxydes en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier méthoxyde et éthoxyde).

15

20

25

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (III) 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).

30

35

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou térasulfures) de bis-(alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silyl-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le térasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$  ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ . On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou térasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyl), plus particulièrement le térasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ( $R^2 = OH$  dans la formule III ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou 5 US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

A titre d'agent de recouvrement, on considérera généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique 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 10 amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple 15 l'acide stéarique.

20 Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 0,1 et 12 % massique de la charge inorganique pour une surface de CTAB de 160m<sup>2</sup>/g plus préférentiellement entre 4 et 10 % massique de la charge inorganique pour une surface de CTAB de 160m<sup>2</sup>/g ; et/ou la teneur en agent de recouvrement est préférentiellement comprise 0,1 et 20 % massique de la charge inorganique 25 pour une surface de CTAB de 160m<sup>2</sup>/g plus préférentiellement entre 5 et 20 % massique de la charge inorganique pour une surface de CTAB de 160m<sup>2</sup>/g. La teneur en agent de couplage pouvant être ajustée au niveau de surface spécifique de la charge.

30 Le taux de charge inorganique présent dans les compositions conformes à l'invention, est supérieur ou égal à 5 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, et représente au plus 50% en fraction massique de la charge totale de la composition, et que le taux de noir de carbone dérivé de l'acétylène est supérieur à 3 pce, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% du noir de carbone présent dans la composition en fraction massique.

35 Préférentiellement, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représente plus de 50% de la charge totale présente dans la composition en fraction massique.

40 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représente plus de 90% du noir de carbone présent dans la composition en

fraction massique, et encore plus préférentiellement il représente 100% du noir de carbone présent dans la composition.

5 De préférence le taux total de charge varie de 20 à 150 pce, de préférence de 30 à 90 pce et encore plus préférentiellement de 30 à 70 pce.

Le taux de noir de carbone dérivé de l'acétylène est de préférence supérieur ou égal à 10 pce. Le taux de charge inorganique est de préférence supérieur ou égal à 8 pce.

10 Plus préférentiellement le taux noir de carbone dérivé de l'acétylène varie de 10 à 40 pce et le taux de charge inorganique varie de 8 à 30 pce, et encore plus préférentiellement le taux de charge inorganique varie de 12 à 30 pce.

15 Selon une autre mode de réalisation préféré, le taux de charge inorganique représente au plus 30% de la charge totale en fraction massique et plus préférentiellement encore le taux de charge inorganique représente plus de 40% en fraction massique de la charge totale de la composition.

#### **Huile et résine plastifiantes**

20 Les compositions conformes à l'invention peuvent comprendre une huile plastifiante et/ou une résine plastifiante.

On entend par huile plastifiante ou résine plastifiante, une huile ou une résine dont la fonction habituelle est de faciliter la mise en œuvre, par un abaissement de la plasticité Mooney .

25 Plus précisément ces huiles plastifiantes, plus ou moins visqueuses, sont définies comme étant à température ambiante (23°C) des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), qui sont, par opposition notamment à des résines ou des caoutchoucs qui sont par nature solides.

30 De préférence, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques (c'est-à-dire issues de la polymérisation d'oléfines, monooléfines ou dioléfines), les huiles paraffiniques, les huiles naphténiques (à basse ou haute viscosité), les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles.

35 Par ailleurs, de manière connue de l'homme du métier, la dénomination "résine plastifiante" est réservée dans la présente demande, par définition, à un composé qui est d'une part solide à température ambiante (23°C) (par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile), d'autre part compatible (c'est-à-dire miscible au taux utilisé, typiquement supérieur à 5 pce) avec la composition de caoutchouc à laquelle il est destiné, de manière à agir comme un véritable agent diluant.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, miscibles par nature dans les compositions d'élastomère(s) diénique(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de "plastifiantes". Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé 5 "Hydrocarbon Resins" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). Elles peuvent être aliphatiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à 10 base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

15 Les compositions conformes à l'invention peuvent ainsi comprendre une ou plusieurs huiles plastifiantes et/ou une ou plusieurs résines plastifiantes dans la mesure où le taux total d'huile(s) plastifiante(s) et de résine(s) plastifiante(s) utilisé est inférieur ou égal à 30 pce, de préférence il varie de 0 à 5 pce. Encore plus préférentiellement la composition est dépourvue d'huile plastifiante et de résine plastifiante.

20 **Additifs divers**

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques ou produits semi-finis pour pneumatiques, comme 25 par exemple d'autres plastifiants (autres que le système plastifiant de l'invention), de préférence non aromatiques ou très faiblement aromatiques, par exemple des huiles naphténiques, paraffiniques, des huiles MES ou TDAE, des esters (en particulier trioléates) de glycérol notamment des esters naturels tels que huiles végétales de colza ou de tournesol, des pigments, des agents de protection tels que agents anti-ozonants, anti-oxydants, des 30 agents anti-fatigue, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, des agents anti-réversion.

Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des 35 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 processabilité à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des

polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

**Fabrication des compositions de caoutchouc**

5

Les compositions sont fabriquées 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 à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une 10 seconde phase de travail mécanique jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé conforme à l'invention pour préparer une composition de caoutchouc pour 15 gomme intérieure de pneumatique, comporte les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère, au cours d'une première étape, la charge en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- 20 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

Ces deux étapes peuvent être réalisées de manière consécutive sur un même mélangeur ou être séparée par une étape de refroidissement à une température inférieure à 100°C, la 25 dernière étape étant alors réalisée sur un deuxième mélangeur.

A titre d'exemple, la première phase est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère, charge et agent de couplage si nécessaire et graphite), puis dans un deuxième temps, par exemple après 30 une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé pendant quelques minutes, 35 par exemple entre 2 et 15 min.

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours 40 de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites

ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

- 5 Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir 10 comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-15 dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandnée, par exemple sous la forme d'une 20 feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis tels que des bandes de roulement de pneumatique.

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température 25 généralement comprise entre 120°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

Ainsi les compositions conformes à l'invention peuvent constituer de façon avantageuse la 30 bande de roulement de pneumatiques et notamment de pneumatiques destinés au Génie Civil. Ces dernières peuvent également constituer une partie seulement de la bande de roulement de pneumatique sous forme de zébrure ou drain située par exemple dans la zone circonférentiellement centrale du pneumatique et/ou aux épaules de la bande de roulement.

35 Les exemples qui suivent illustrent l'invention, sans toutefois la limiter.

## **EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION**

### **Préparation des compositions de caoutchouc**

- 5 On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, l'élastomère diénique, la charge (noir de carbone et silice) puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du  
10 malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finisseur) à 70°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min.
- 15 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandréées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques. La vulcanisation (ou cuisson) est réalisée à 120°C pendant 300 minutes.

20 **Essai 1**

Cet essai a pour objet de montrer l'amélioration des propriétés de conductivité thermique et d'hystérèse d'une composition selon l'invention par rapport à une composition témoin.

- 25 Les deux compositions A1 et B1 ont été préparées conformément au procédé détaillé dans le paragraphe précédent et ont la même formulation de base suivante où les quantités sont exprimées en pce, parties en poids pour cent parties d'élastomère:

	Elastomère (1)	100
30	Antioxydant (2)	1,5
	Paraffine	1
	PEG (3)	2,5
	Oxyde de zinc	3
	Acide stéarique	1,5
35	Sulfénamide (4)	1,1
	Soufre	1,7

(1) : Caoutchouc naturel.

(2) 6PPD N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylénediamine

40 ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys) ;

- (3) Polyéthylèneglycol : « CARBOWAX 8000 » commercialisé par la société Dow Corning  
 (4) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

Les compositions A1 et B1 sont définies comme suit :

- 5        - la composition témoin A1 est une composition de bande de roulement de pneumatique « classique » pour pneu d'engin de Génie Civil incluant un coupage de noir de carbone N115 (non dérivé d'acétylène) et de silice,  
       - la composition témoin B1 dans laquelle l'ensemble du noir de carbone N115 a été remplacé par un noir de carbone dérivé de l'acétylène.

10        .

Les différences de formulation, en pce, entre les deux compositions sont présentées dans le tableau 1 qui suit :

15

Tableau 1

<b>Composition N°</b>	<b>A1</b>	<b>B1</b>
Noir de carbone (4)	40	-
Noir de carbone derive d'acétylène (5)	-	40
Silice (6)	15	15

(4°) N115 commercialisé par la société Cabot Corporation

(5)"Denka black" commercialisé par la société Denki Kagaku Kogyo

20        (6) Silice : « Ultrasil ULTRASIL VN3SP » commercialisée par la société Evonik

Les résultats obtenus à partir de ces deux compositions sont présentés dans le tableau qui suit:

25

Tableau 2

<b>Composition N°</b>	<b>A1</b>	<b>B1</b>
<u>Propriétés avant cuisson</u>		
Mooney	95	96
<u>Propriétés après cuisson</u>		
Tan ( $\delta$ ) <sub>max</sub>	0,187	0,112
Conductivité thermique ( $\lambda$ )	0,274	0,368

On constate que la composition B1 conforme à l'invention, dans laquelle le noir de carbone N115 a été remplacé par un noir de carbone dérivé d'acétylène, présente comme on pouvait s'y attendre une conductivité thermique améliorée (la valeur de  $\lambda$  a augmenté) mais

30

également de façon surprenante une hystérèse améliorée (abaissement de Tan ( $\delta$ )<sub>max</sub>), en comparaison de la composition témoin A1.

5    **Essai 2**

Cet essai a pour objet de montrer un autre avantage obtenu de façon surprenante avec certaines des compositions conformes à l'invention, en comparant deux compositions conformes à l'invention présentant de bonnes propriétés de conductivité thermique et 10 d'hystérèse.

Les deux compositions B2, identique à la composition B1 de l'essai 1, et C2 ont été préparées conformément au procédé détaillé précédemment et ont la même formulation de base identique à celle donnée dans l'essai 1.

15

Les compositions B2 et C2 sont conformes à la présente invention, elles comprennent respectivement un coupage de noir de carbone dérivé de l'acétylène et de silice, dans des taux conformes à l'invention.

20    Les différences de formulation, en pce, entre les deux compositions sont présentées dans le tableau 3 qui suit :

Tableau 3

Composition N°	B2	C2
Noir de carbone (4)	-	-
Noir de carbone derive d'acétylène (5)	40	32
Silice (6)	15	23
% Si (7)	27	41

25    (7) taux de silice en fraction massique par rapport à la charge de totale de la composition.

Les résultats obtenus à partir de ces deux compositions sont présentés dans le tableau 4 qui suit:

Tableau 4

<b>Composition N°</b>	<b>B2</b>	<b>C2</b>
<u>Propriétés avant cuisson</u>		
Mooney	96	99
<u>Propriétés après cuisson</u>		
Energie Rupture	15696	25581
Tan ( $\delta$ ) <sub>max</sub>	0,112	0,117
Conductivité thermique ( $\lambda$ )	0,368	0,339

5 On constate que la composition C2 conforme à l'invention présente comme la composition B2 conforme à l'invention, une bonne conductivité thermique (valeur de  $\lambda$ ) et une faible hystérèse (Tan ( $\delta$ )<sub>max</sub> ).

10 On constate également de façon surprenante, que la composition C2 présentant un taux de silice supérieur à celui de la composition B2 permet par rapport à la composition B2, une amélioration significative de l'énergie à la rupture bien que le quantité de charge totale soit identique.

REVENDICATIONS

- 1) Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge comprenant du noir de carbone et une charge inorganique, et un système de réticulation, dans laquelle le taux de charge inorganique est supérieur ou égal à 5 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, et représente au plus 50% en fraction massique de la charge totale de la composition, le noir de carbone comprend au moins un noir de carbone dérivé de l'acétylène, avec un taux supérieur à 3 pce, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% du noir de carbone présent dans la composition en fraction massique, et la composition comprenant une huile plastifiante et/ou une résine plastifiante avec un taux total d'huile plastifiante et de résine plastifiante d'au plus 5 pce.
- 2) Composition selon la revendication 1, dans laquelle la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% de la charge totale présente dans la composition en fraction massique.
- 3) Composition selon la revendication 1, dans laquelle le taux de charge inorganique représente plus de 30% en fraction massique de la charge totale de la composition.
- 4) Composition selon la revendication 3, dans laquelle le taux de charge inorganique représente plus de 40% en fraction massique de la charge totale de la composition.
- 5) Composition selon la revendication 1, dans laquelle la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représente plus de 90% du noir de carbone présent dans la composition, en fraction massique.
- 6) Composition selon la revendication 1, dans laquelle la charge inorganique comprend de la silice.
- 7) Composition selon la revendication 6, dans laquelle la silice est une silice de précipitation.
- 8) Composition selon la revendication 6, dans laquelle la charge inorganique est constituée par la silice.
- 9) Composition selon la revendication 1, dans laquelle le taux de charge totale varie de 20 à 150 pce.

- 10) Composition selon la revendication 1, dans laquelle le taux de noir de carbone dérivé de l'acétylène est supérieur ou égal à 10 pce.
- 11) Composition selon la revendication 1, dans laquelle le taux de charge inorganique est supérieur ou égal à 8 pce.
- 12) Composition selon la revendication 1, dans laquelle le taux de noir de carbone dérivé de l'acétylène varie de 10 à 40 pce et le taux de charge inorganique varie de 8 à 30 pce.
- 13) Composition selon la revendication 12, dans laquelle le taux de charge inorganique varie de 12 à 30 pce.
- 14) Composition selon la revendication 1, dans laquelle le taux de charge totale varie de 30 à 90 pce.
- 15) Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 16) Article fini ou semi-fini comportant une composition selon la revendication 1.
- 17) Bande de roulement de pneumatique comportant au moins partiellement une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.
- 18) Pneumatique ou produit semi-fini comportant au moins une composition selon la revendication 1.
- 19) Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge comprenant du noir de carbone et une charge inorganique, et un système de réticulation, dans laquelle le taux de charge inorganique est supérieur ou égal à 5 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, et représente au plus 50% en fraction massique de la charge totale de la composition, dans laquelle le noir de carbone comprend au moins un noir de carbone dérivé de l'acétylène, avec un taux supérieur à 3 pce, la quantité de noir de carbone dérivé de l'acétylène représentant plus de 50% du noir de carbone présent dans la composition en fraction massique, et dans laquelle la composition comprend une huile plastifiante et/ou une résine plastifiante avec un taux total d'huile plastifiante et de résine plastifiante d'au

plus 5 pce, qui comprend les étapes suivantes : incorporer à l'élastomère diénique, dans un mélangeur, la charge en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C,

- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite : le système de vulcanisation;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

20) Composition selon la revendication 1, dans laquelle le taux de charge totale varie de 30 à 70 pce.