

WO 2016/139285 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2016 (09.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/139285 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) *C08K 5/098* (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2016/054494

(22) Date de dépôt international :

3 mars 2016 (03.03.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1551846 5 mars 2015 (05.03.2015) FR

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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))

(72) Inventeurs : **VASSEUR, Didier**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **CROCHET, Auréole**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

(54) Title : TYRE COMPRISING A COMPOSITION COMPRISING A DERIVATIVE OF ZINC DIACRYLATE AND A PEROXIDE

(54) Titre : PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE COMPOSITION COMPRENANT UN DERIVE DU DIACRYLATE DE ZINC ET UN PEROXYDE

(57) Abstract : The invention relates to a tyre provided with an internal layer, said internal layer comprising a rubber composition based on at least one diene elastomer, a zinc diacrylate derivative in the form of a zinc salt in which R1, R2 and R3 independently represent a hydrogen atom, or a hydrocarbon group on C1-C7 chosen from the linear branched or cyclic alkyl groups, the aralkyl groups, the alkylaryl groups and the aryl groups, and optionally interrupted by one or more heteroatoms, R2 and R3 being able to form together a non-aromatic ring, said composition further comprising a peroxide, the content of zinc diacrylate derivative and of peroxide being such that the ratio of the peroxide content to the zinc diacrylate derivative content is less than or equal to 0.09; said composition not comprising reinforcing filler or comprising less than 65 phr, the ratio of the filler content to the zinc diacrylate derivative content being less than or equal to 4.

(57) Abrégé : L'invention concerne un pneumatique muni d'une couche interne, ladite couche interne comprenant une composition de caoutchouc à base d'eau moins un élastomère diénique, un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc dans laquelle R1, R2 et R3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryls et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R2 et R3 pouvant former ensemble un cycle non aromatique, ladite composition comprenant en outre un peroxyde, les taux de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde étant tels que le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 0,09; ladite composition ne comprenant pas de charge renforçante ou en comprenant moins de 65 pce, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc étant inférieur ou égal à 4.

PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE COMPOSITION COMPRENANT UN DERIVE
DU DIACRYLATE DE ZINC ET UN PEROXYDE

L'invention est relative aux pneumatiques et plus particulièrement à ceux dont la
5 composition d'une couche interne comprend un dérivé du diacrylate de zinc et un peroxyde.

De telles compositions sont décrites dans certains documents de l'état de l'art, pour
des objets qui ne sont pas des couches internes de pneumatiques. Par exemple, le
10 document US 2003/0065076 décrit des compositions pour chenilles de tank militaire,
comprenant un élastomère, une charge renforçante, du diacrylate de zinc ou du
diméthacrylate de zinc, et un peroxyde ; avec pour effet une amélioration de la
résistance à l'abrasion. Dans ce document, le rapport entre les taux de peroxyde d'une
15 part et de diacrylate de zinc ou de diméthacrylate de zinc d'autre part a pour valeur
0,1 ; 0,12 ou 0,15 selon les exemples.

De même, le document US 2005/0084638 décrit des compositions de mélanges de
recouvrement d'un manchon à air pour suspensions, comprenant également un
élastomère, une charge renforçante, du diacrylate de zinc et un peroxyde. Dans ce
20 document, le rapport entre les taux de peroxyde et de diacrylate de zinc a pour valeur
0,15 ou 0,2 selon les exemples.

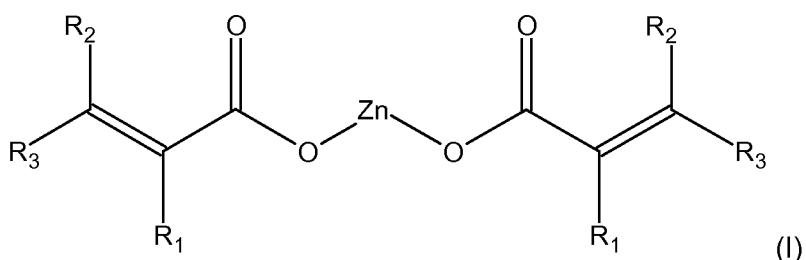
Dans le domaine spécifique des pneumatiques et plus particulièrement de leurs
couches internes, depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger
25 l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des
pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite, sans pénalisation des autres
propriétés du pneumatique. De plus, les mélanges du pneumatique sont sensibles au
vieillissement, ce vieillissement étant fonction de multiples facteurs et en particulier de
l'usage et de la zone dans le pneumatique. Les mélanges de couche interne subissent
30 généralement un régime thermique plus élevé que les mélanges externes qui sont
refroidis par l'air externe. Ce vieillissement impacte les propriétés du matériau comme
décris dans deux publications de 1990 (*Asahiro Ahagon, M. Kida, and H. Kaidou, Aging*
of Tire Parts during Service. I. Types of Aging in Heavy-Duty Tires, Rubber Chemistry
and Technology: November 1990, Vol. 63, No. 5, pp. 683-697 et *Hiroyuki Kaidou and*
35 *A. Ahagon, Aging of Tire Parts during Service. II. Aging of Belt-Skim Rubbers in*
Passenger Tires, Rubber Chemistry and Technology: November 1990, Vol. 63, No. 5,

pp. 698-712) avec comme conséquence une augmentation d'hystérèse et donc une augmentation de la résistance au roulement. Les manufacturiers ont développé des compositions de pneumatique permettant de diminuer cette résistance au roulement, de diverse façon et notamment par l'introduction de silice dans les mélanges comme 5 charge renforçante.

Néanmoins, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour baisser encore la résistance au roulement des pneumatiques et c'est dans ce cadre que les demanderesses ont découvert de façon surprenante que l'hystérèse pouvait être 10 nettement diminuée dans des compositions de caoutchouc pour pneumatique, avec un taux de charge renforçante réduit, la composition comprenant un dérivé du diacrylate de zinc et un peroxyde, à condition d'adopter un rapport entre le taux de peroxyde et le taux de dérivé du diacrylate de zinc adapté.

15 Par ailleurs, cette solution présente de nombreux autres avantages par rapport aux compositions de l'art antérieur et notamment une résistance au vieillissement améliorée en conditions thermiques et thermo-oxydantes qui sont les deux conditions de vieillissement que peuvent subir les mélanges de couche interne au cours de l'utilisation du pneumatique.

20 L'invention concerne donc un pneumatique muni d'une couche interne comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc de formule (I)



25 dans laquelle R1, R2 et R3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R2 et R3 pouvant former ensemble un cycle non aromatique,

30 ladite composition comprenant en outre un peroxyde, les taux de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde étant tels que le rapport du taux de peroxyde et du taux de

dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 0,09, ladite composition ne comprenant pas de charge renforçante ou en comprenant moins de 65 pce, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc étant inférieur ou égal à 4.

- 5 Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel R1, R2 et R3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. Plus préférentiellement, R2 et R3 représentent chacun un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement également, R1 représente un groupe méthyle.
- 10 De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la quantité de dérivé du diacrylate de zinc dans la composition est comprise dans un domaine allant de 5 à 40 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère), de préférence de 7 à 35 pce.
- 15 Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le peroxyde dans la composition est un peroxyde organique, préférentiellement présent dans une quantité inférieure ou égale à 3 pce. Plus préférentiellement, la quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,1 à 3 pce ; plus préférentiellement de 0,2 à 2,5 pce, et plus préférentiellement encore de 20 0,25 à 1,8 pce.

De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris entre 0,01 et 0,09 ; de préférence entre 0,03 et 0,09 et plus préférentiellement entre 0,05 et 0,08.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, 30 les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Plus préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les élastomères isopréniques, et préférentiellement dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 60 pce ; plus préférentiellement de 10 à 50 pce, mieux, de 20 à 40 pce.

- 5 De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la charge renforçante est du noir de carbone, de la silice ou un mélange de ces derniers. Préférentiellement, la charge renforçante est majoritairement constituée de noir de carbone.
- 10 Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,15 à 3 ; de préférence de 1,5 à 3 ; alternativement et préférentiellement également de 0,7 à 1,3.
- 15 De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en contient moins de 0,5 pce. Préférentiellement, la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en contient moins de 0,3 pce et 20 de préférence moins de 0,1 pce. Préférentiellement, la composition ne contient pas d'accélérateur de vulcanisation.

De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la composition ne contient pas d'agent antioxydant.

- 25 De préférence également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la composition comprend en outre un plastifiant, de préférence choisi parmi les résines plastifiantes, les huiles d'extension et leurs mélanges.
- 30 Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les pneumatiques destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule de tourisme, ou encore un véhicule dit « poids lourd » (c'est-à-dire métro, bus, véhicules hors-la-route, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques), ou encore des avions, des engins de génie civil, agraire, ou de manutention.

I- Constituants de la composition de la couche interne

La composition de caoutchouc de la couche interne du pneumatique selon l'invention est à base des constituants suivants : un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme 5 d'un sel de zinc de formule (I) et un peroxyde, les taux de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde étant tels que le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 0,09 ladite composition ne comprenant pas de charge renforçante ou en comprenant moins de 65 pce, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc étant inférieur ou égal à 4.

10

Dans la présente demande, l'expression « pce » (« phr » en anglais) signifie de manière connue parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère. On exprime ainsi la quantité en poids des constituants des compositions par rapport à la quantité totale d'élastomères en poids considérée par convention à la valeur cent.

15

Par l'expression «composition à base de» il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants de base utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la 20 composition, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

25

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

30

Au sens de la présente invention et de manière connue de l'homme de l'art, on entend par couche interne du pneumatique toute couche du pneumatique qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique. En effet, il est possible de définir au sein du pneumatique trois types de zones :

35

- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici

- « couches internes » du pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des nappes de ceintures de pneumatiques ou toute autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique. Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les 5 nappes sommet, les bourrages-tringle, les couches de découplage (couches destinées à assurer la liaison ou l'interface entre les couches précitées des pneumatiques) et une combinaison de ces couches internes, de préférence dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle et une combinaison de ces couches internes.
- 10 • La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
- La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du 15 pneumatique. La bande de roulement du pneumatique est disposée radialement au-dessus de la ceinture de pneumatique et constitue donc la couche en contact avec la surface de roulement.

I-1 Elastomère diénique

- 20 Les compositions de couche interne du pneumatique de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.
- Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme 25 synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).
- 30 Les 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 35 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 5 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 de couche interne selon l'invention:

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 15 20 atomes de carbone;
- (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 20 que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène 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 25 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 C₁-C₅)-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, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-35 tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées,

5 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.

10 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

15 740 778, 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, US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme

20 autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

En résumé, l'élastomère diénique de la composition est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les

25 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), les

30 copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

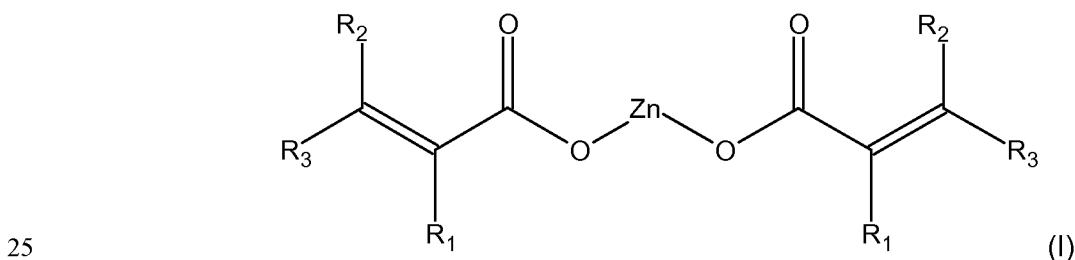
Selon un mode de réalisation préférentiel particulier, l'élastomère diénique est un

35 élastomère majoritairement isoprénique (c'est-à-dire dont la fraction massique d'élastomère isoprénique est la plus grande, comparée à la fraction massique des

autres élastomères). 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) qui peut être plastifié ou peptisé, 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%. Préférentiellement selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique isoprénique est de plus de 50 pce (c'est-à-dire de 50 à 100 pce), plus préférentiellement d'au moins 60 pce (c'est-à-dire de 60 à 100 pce), de manière plus préférentielle d'au moins 70 pce (c'est-à-dire de 70 à 100 pce), plus préférentiellement encore d'au moins 80 pce (c'est-à-dire de 80 à 100 pce) et de manière très préférentielle d'au moins 90 pce (c'est-à-dire de 90 à 100 pce). En particulier selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique isoprénique est très préférentiellement de 100 pce.

20 I-2 Dérivé du diacrylate de zinc

Le pneumatique selon l'invention est muni d'une couche interne qui comporte une composition qui comprend un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc de formule (I)



dans laquelle R1, R2 et R3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R2 et R3 pouvant 30 former ensemble un cycle non aromatique.

Par groupe alkyle cyclique, on entend un groupe alkyle comprenant un ou plusieurs cycles.

Par groupe ou chaîne hydrocarboné(e) interrompu(e) par un ou plusieurs 5 hétéroatomes, on entend un groupe ou chaîne comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant compris entre deux atomes de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne, ou entre un atome de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne et un autre hétéroatome dudit groupe ou de ladite chaîne ou entre deux autres hétéroatomes dudit groupe ou de ladite chaîne.

10

Le ou les hétéroatomes peuvent être un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Préférentiellement, R1, R2 et R3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. Plus préférentiellement, R2 et R3 représentent chacun un 15 atome d'hydrogène et selon une alternative également très préférentielle R1 représente un groupe méthyle.

Dans la composition de la couche interne du pneumatique selon l'invention, la quantité de dérivé du diacrylate de zinc est de préférence comprise dans un domaine allant de 20 10 à 50 pce, de préférence de 20 à 30 pce. Au-delà d'un taux de 50 pce la dispersion est moins bonne et les propriétés de la composition peuvent se dégrader tandis qu'en 25 deçà d'un taux de 10 pce, l'effet du dérivé de diacrylate de zinc est moins notable sur la rigidification et le renforcement.

25 A titre d'exemple, on trouve dans le commerce des dérivés de diacrylate de zinc tels que le diacrylate de zinc (ZDA) « DIMALINK 633 » de la société CRAY VALLEY ou le diméthacrylate de zinc (ZDMA) « DIMALINK 634 » de la société CRAY VALLEY.

I-3 Peroxyde

30

En plus de l'élastomère diénique et du dérivé de diacrylate de zinc précédemment décrits, la composition de la couche interne du pneumatique de l'invention utilise un peroxyde, qui peut être tout peroxyde connu de l'homme de l'art.

35 Parmi les peroxydes, bien connus de l'homme de l'art, il est préférable d'utiliser pour l'invention un peroxyde choisi dans la famille des peroxydes organiques, et en

particulier un peroxyde choisi parmi le peroxyde de dicumyl, les peroxydes d'aryl ou de diaryl, le peroxyde de diacetyl, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de ditertbutyl, le peroxyde de tertbutylcumyl, le 2,5-bis (tertbutylperoxy)-2,5-dimethylhexane, et les mélanges de ces derniers.

5

Il existe dans le commerce divers produits conditionnés, connus sous leurs marques de fabrique; on peut citer:-le « Dicup » de la société Hercules Powder Co., le « Perkadox Y12 » de la Societe Noury van der Lande, le « Peroximon F40 » de la société Montecatini Edison S.p.A., le « Trigonox » de la Societe Noury van der Lande, 10 le « Varox » de la société R.T.Vanderbilt Co., ou encore le « Luperko », de la société Wallace & Tiernan, Inc.

Préférentiellement, la quantité de peroxyde à utiliser pour les besoins de l'invention est inférieure ou égale à 3 pce. De préférence, la quantité de peroxyde dans la 15 composition est comprise dans un domaine allant de 0,1 à 3 pce. En effet, en dessous d'une quantité de 0,1 pce, l'effet du peroxyde n'est pas notable tandis qu'au-delà de 3 pce, les propriétés d'allongement rupture et donc de résistance de la composition sont diminuées. Plus préférentiellement, la quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,2 à 2,5 pce, de préférence de 0,25 à 1,8 pce.

20

Quelles que soient les quantités de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde vues ci-dessus, il est important pour l'invention que le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc soit inférieur à 0,09. Au-delà d'un tel taux la synergie entre le dérivé de diacrylate de zinc et le peroxyde n'est pas aussi performante en 25 termes d'effet sur la rhéométrie et sur l'allongement rupture, en particulier pour une composition soumise aux contraintes d'une couche interne de pneumatique. De préférence, le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris entre 0,01 et 0,09 ; de préférence entre 0,03 et 0,09 et plus préférentiellement entre 0,05 et 0,08.

30

I-4 Charge renforçante

L'élastomère diénique, le dérivé de diacrylate de zinc et le peroxyde sont suffisants à eux seuls pour que soit réalisée l'invention. Néanmoins, la composition de la couche 35 interne du pneumatique selon l'invention peut comprendre une charge renforçante.

L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

- 5 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.
- 10 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les 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 N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

20 Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

25 La composition peut également contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. 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 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/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, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice décrite

5 dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

10

La fraction volumique de charge renforçante dans la composition de caoutchouc est définie comme étant le rapport du volume de la charge renforçante sur le volume de l'ensemble des constituants de la composition, étant entendu que le volume de l'ensemble des constituants est calculé en additionnant le volume de chacun des 15 constituants de la composition. La fraction volumique de charge renforçante dans une composition est donc définie comme le rapport du volume de la charge renforçante sur la somme des volumes de chacun des constituants de la composition, et de préférence, cette fraction volumique est comprise entre 5 % et 20 %, préférentiellement entre 5 % et 15%. D'une manière préférentielle équivalente, le taux de charge 20 renforçante totale (noir de carbone et/ou silice) est de moins de 65 pce, de préférence de 5 à 60 pce, plus préférentiellement de 10 à 50 pce et de manière très préférentielle, de 20 à 40 pce.

En effet, un avantage de l'invention est de permettre de réduire le taux de charge 25 renforçante sans perdre en performance. Au-delà d'un taux de 65 pce, cet avantage n'est plus aussi grand et l'hystérèse de la composition augmente.

Ainsi, de préférence, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,15 à 3, de préférence de 1,5 à 3. 30 Alternativement et préférentiellement également, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,7 à 1,3.

De préférence, la composition de la couche interne du pneumatique selon l'invention comprend du noir de carbone à titre majoritaire comme charge renforçante. Par charge 35 renforçante majoritaire, on entend celle qui présente le plus fort taux parmi les charges renforçantes présentes dans la composition. Notamment, on entend par charge

renforçante majoritaire toute charge renforçante qui représente au moins 50% en poids des charges renforçantes présentes, préférentiellement plus de 50% et plus préférentiellement plus de 60%, voire plus de 70%, voire plus de 80%, voire plus de 90%, voire 100%.

5

Ces compositions peuvent optionnellement également contenir en complément des charges renforçantes, et en particulier lorsque de la silice est utilisée dans la composition de la couche interne du pneumatique selon l'invention, des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges 10 inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des acides 15 gras, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

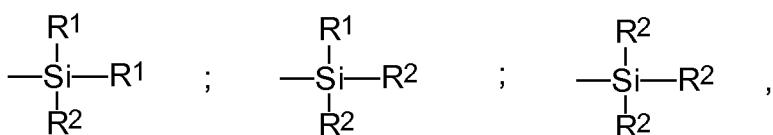
A titre d'agent de couplage, on utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par 20 exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (III) suivante:

25

(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 30 C₁-C₁₈ ou des groupements arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement des alkylènes en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, 5 représentent un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, 10 représentent un groupe alkoxyde en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou cycloalkoxyde en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxydes en $\text{C}_1\text{-C}_8$ et cycloalkoxydes en $\text{C}_5\text{-C}_8$, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxydes en $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

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

- 20 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)silyl-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)), 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 25 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou térasulfures) de bis-(monoalkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)silylpropyl), plus particulièrement le térasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet 30 WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera également les POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane

(R² = OH dans la formule III ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou 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 5 2006/125533, WO 2006/125534.

Dans les compositions de caoutchouc utiles à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 13 et encore plus préférentiellement entre 5 et 10 pce.

10

I-5 Système de vulcanisation

La composition de la couche interne du pneumatique selon l'invention ne nécessite pas de système de vulcanisation, ce qui est l'un de ses avantages puisque cela permet de 15 simplifier la formule, et la préparation de la composition. Si cependant un système de vulcanisation est présent dans la composition, il l'est préféablement dans des quantités faibles explicitées plus bas.

Le système de vulcanisation proprement dit est habituellement à base de soufre (ou 20 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 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, 25 dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine).

Le soufre moléculaire (ou de manière équivalente les agents donneurs de soufre moléculaire), lorsqu'il est utilisé, l'est à un taux préférentiellement inférieur à 0,5 pce, de préférence inférieur à 0,3 pce, plus préférentiellement à un taux inférieur à 0,1 pce. 30 De manière très préférentielle, la composition est dépourvue de soufre moléculaire.

Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les 35 guanidines ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en

présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

10

Si un accélérateur est utilisé, il l'est à des taux tels que ceux pratiqués par l'homme du métier des compositions vulcanisées pour pneumatique. Néanmoins, la composition de la couche interne du pneumatique selon l'invention est préférentiellement dépourvue de tout accélérateur de vulcanisation.

15

I-6 Autres additifs possibles

Les compositions de couche interne des pneumatiques conformes à l'invention comportent optionnellement également tout ou partie des additifs usuels 20 habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées notamment à la fabrication de couches internes, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants tels que ceux proposés ci-après, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou 25 des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

Selon un mode préférentiel, la composition de la couche interne du pneumatique de l'invention est dépourvue d'agent anti-oxydant.

30 Selon un mode préférentiel, la composition de la couche interne du pneumatique de l'invention est dépourvue d'agent plastifiant. De manière alternative et selon un mode de réalisation également préférentiel, la composition selon l'invention comporte en outre un agent plastifiant. De préférence cet agent plastifiant est une résine hydrocarbonée solide (ou résine plastifiante), une huile d'extension (ou huile 35 plastifiante), ou un mélange des deux.

Il va de soi que l'invention concerne les pneumatiques munis des couches internes comprenant les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" ou non réticulé (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

5

II- Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier: une première 10 phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au 15 cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation et notamment le peroxyde des compositions selon l'invention; de telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

20 La première phase (non-productive) est conduite préférentiellement en plusieurs étapes thermomécaniques. Au cours d'une première étape on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, les élastomères et les charges renforçantes (et éventuellement les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients), à une température comprise entre 20°C et 100°C et, de préférence, entre 25°C et 100°C.

25 Après quelques minutes, préférentiellement de 0,5 à 2 min et une montée de la température à 90°C à 100°C, les autres ingrédients (c'est-à-dire, ceux qui restent si tous n'ont pas été mis au départ) sont ajoutés en une fois ou par parties, à l'exception du système de réticulation et notamment du peroxyde durant un mélangeage allant de 20 secondes à quelques minutes. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes à une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 170°C.

35 Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de réticulation et notamment le peroxyde, à basse température (typiquement inférieure à 100°C), généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le

tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandréée, par exemple sous la forme
5 d'une 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 afin d'obtenir des produits dits « couches internes » tels que nappe carcasse, nappes sommet (ou ceinture de pneumatique), bourrage tringle. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les
10 techniques connues de l'homme du métier.

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la
15 température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique.

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

20 III- Exemples de réalisation de l'invention

III-1 Préparation des exemples

Dans les exemples qui suivent les compositions caoutchouteuses ont été réalisées
25 comme décrit précédemment.

III-2 Caractérisation des exemples

Dans les exemples, les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et/ou
30 après cuisson comme indiqué ci-après.

Propriétés dynamiques (après cuisson): Essai de traction

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les
35 propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements

de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en première élongation les modules sécants nominaux (ou 5 contraintes apparentes, en MPa) à 50%, 100% et 300% d'allongement notés respectivement M50, M100 et M300.

On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la 10 rupture (AR en %), à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, selon la norme NF T 46-002. Les résultats sont exprimés « en base 100 » c'est à dire par rapport au témoin auquel une valeur 100 est attribuée.

Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

Les propriétés dynamiques $G^*(10\%)$ et $\tan(\delta)\text{max}$ à 60°C sont mesurées sur un 15 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^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions définies de température par exemple à 60°C selon la norme ASTM D 1349-99, ou selon les cas à 20 une température différente. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique G^* et le facteur de perte $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)\text{max}$, ainsi que le module complexe de cisaillement dynamique $G^*(10\%)$ à 10% de déformation, à 25 60°C .

On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, la valeur de $\tan(\delta)\text{max}$ à 60°C est représentative de l'hystérèse du matériau donc de la résistance au roulement : plus $\tan(\delta)\text{max}$ à 60°C est faible, plus la résistance au roulement est réduite.

30 Les mêmes propriétés dynamiques peuvent être mesurées après avoir fait subir à la composition un vieillissement thermique et thermo-oxydant. On s'intéresse en particulier à l'allongement rupture et au M100 après vieillissement pour étudier l'impact

du vieillissement sur les compositions. Pour cela, les échantillons de compositions sont vieillies dans les conditions décrites ci-dessous, puis les propriétés sont mesurées.

- Vieillissement thermique : 110°C sous azote pendant 15 jours sur plaque de 2,5 mm d'épaisseur.
- 5 - Vieillissement thermo-oxydant : 77°C sous air pendant 15 jours sur plaque de 2,5 mm d'épaisseur.

III-3 Exemples

10 Exemple 1

Cet exemple a pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie de compositions témoins à des compositions conformes à l'invention. Les compositions testées sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous.

15

Tableau 1

	T1	T2	T3	C1	C2	C3	C4
NR (1)	100	100	100	100	100	100	100
Dérivé ZDA (2)	20	20	20	20	20	20	20
Peroxyde (3)	3,5	3	2	1,5	1,5	1	0,75
Peroxyde/dérivé ZDA	0,175	0,15	0,1	0,075	0,075	0,05	0,037
Charge (4)	3	3	3	3	20	3	3
Charge/dérivé ZDA	0,15	0,15	0,15	0,15	1	0,15	0,15
ZnO (5)	6	6	6	6	6	6	6

(1) Caoutchouc naturel

(2) Diméthacrylate de zinc (ZDMA) « DIMALINK 634 » de la société CRAY VALLEY

(3) Peroxyde de dicumyl « Dicup » de la société Hercules

20 (4) Noir de carbone grade ASTM N326 (société Cabot)

(5) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)

Le tableau 2 ci-dessous donne les propriétés mesurées pour les différentes compositions.

25

Tableau 2

	T1	T2	T3	C1	C2	C3	C4
AR (base 100)	25	53	100	135	132	150	175

Par rapport aux compositions témoins, on note que les compositions C1, C2 et C3 présentent un allongement rupture très amélioré.

Exemple 2

5

Cet exemple a pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie d'une composition témoin usuelle en mélange interne, à des compositions conformes à l'invention, avant et après vieillissement. Les compositions testées sont présentées dans le tableau 3 ci-dessous. Le tableau 4 ci-dessous donne les propriétés mesurées 10 pour les différentes compositions.

Par rapport aux compositions témoins, on note que les compositions C1, C2 et C5 présentent des propriétés après vieillissement nettement meilleure que la composition témoin T1.

15

Tableau 3

	T4	C1	C2	C5
NR (1)	100	100	100	100
Dérivé ZDA (2)	-	20	20	20
Peroxyde (3)	-	1,5	1,5	1,5
Peroxyde/dérivé ZDA	-	0,075	0,075	0,075
Charge (4)	50	3	20	40
Charge/dérivé ZDA	-	0,15	1	2
ZnO (5)	6	6	6	6
Acide stéarique (6)	0,6	-	-	-
Antioxydant (7)	2	-	-	-
Soufre	5	-	-	-
Accélérateur (8)	1	-	-	-

(1) Caoutchouc naturel

(2) Diméthacrylate de zinc (ZDMA) « DIMALINK 634 » de la société CRAY VALLEY

20 (3) Peroxyde de dicumyl « Dicup » de la société Hercules

(4) Noir de carbone grade ASTM N326 (société Cabot)

(5) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)

(6) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema

(7) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylenediamine « Santoflex 6-PPD » de la 25 société Flexsys

(8) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure DCBS » de la société Flexsys

Tableau 4 : vieillissement thermo-oxydant 15 jours à 77°C

	T1	C1	C2	C5
M100 (base 100) avant vieillissement	100	70	100	140
M100 (base 100) après vieillissement	200	75	103	143
AR (base 100) avant vieillissement	100	110	85	65
AR (base 100) après vieillissement	45	100	80	62
Tg delta max à 60°C avant vieillissement	100	20	35	60
Tg delta max à 60°C après vieillissement	130	22	37	65

5

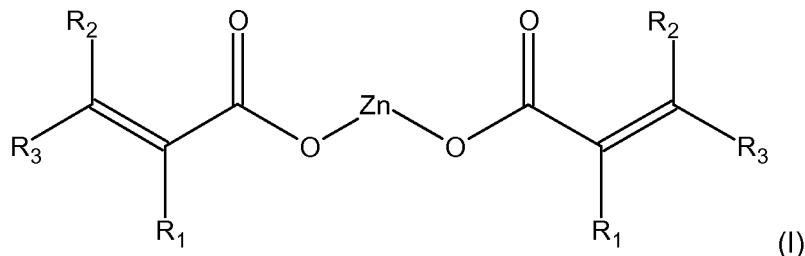
Tableau 5 : vieillissement thermique 15 jours à 110°C

	T1	C1	C2	C5
M100 (base 100) avant vieillissement	100	70	100	140
M100 (base 100) après vieillissement	85	70	85	115
AR (base 100) avant vieillissement	100	110	85	65
AR (base 100) après vieillissement	60	85	100	85

Les résultats présentés dans les tableaux 4 et 5 montrent que les propriétés mécaniques des compositions selon invention n'évoluent que très faiblement après les 10 vieillissements. Ces compositions conservent aussi le gain très important en hystérèse.

REVENDICATIONS

1. Pneumatique muni d'une couche interne, ladite couche interne comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, un dérivé du 5 diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc de formule (I)



10 dans laquelle R1, R2 et R3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R2 et R3 pouvant former ensemble un cycle non aromatique, 15 ladite composition comprenant en outre un peroxyde, les taux de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde étant tels que le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 0,09 ; ladite composition ne comprenant pas de charge renforçante ou en comprenant moins de 65 pce, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc étant inférieur ou égal à 4, 15 la charge renforçante étant majoritairement constituée de noir de carbone.

20 2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel R1, R2 et R3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

3. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R2 et R3 représentent chacun un atome d'hydrogène.

25 4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R1 représente un groupe méthyle.

30 5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de dérivé du diacrylate de zinc dans la composition est comprise dans un domaine allant de 5 à 40 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère), de préférence de 7 à 35 pce.

6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le peroxyde dans la composition est un peroxyde organique.

5 7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de peroxyde dans la composition est inférieure ou égale à 3 pce.

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine 10 allant de 0,1 à 3 pce.

9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,2 à 2,5 pce, de préférence de 0,25 à 1,8 pce.

15

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris entre 0,01 et 0,09 ; de préférence entre 0,03 et 0,09 et plus préférentiellement entre 0,05 et 0,08.

20

11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

25

12. Pneumatique selon la revendication 11 dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les élastomères isopréniques.

30

13. Pneumatique selon la revendication 12 dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 60 pce.

35

15. Pneumatique selon la revendication 14, dans lequel le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 10 à 50 pce, de préférence de 20 à 40 pce.

16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel la charge renforçante comprend en outre de la silice.

17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans 5 lequel le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,15 à 3 ; de préférence de 1,5 à 3.

18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans 10 lequel la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en contient moins de 0,5 pce.

19. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans 15 lequel la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en contient moins de 0,3 pce et de préférence moins de 0,1 pce.

20. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition ne contient pas d'accélérateur de vulcanisation.

21. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans 20 lequel la composition ne contient pas d'agent antioxydant.

22. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans 25 lequel la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les couches de découplage et une combinaison de ces couches internes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08K5/101 C08K5/14 C08K5/098
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08K C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/066352 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; VASSEUR DIDIER [FR]) 14 August 2003 (2003-08-14) claims 1-15 -----	1-22
X	US 2004/144464 A1 (RHYNE TIMOTHY B [US] ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29) the whole document -----	1-22
A	US 2010/012241 A1 (YANG XIAOFENG SHAW [US] ET AL) 21 January 2010 (2010-01-21) the whole document -----	1-22
A	US 4 529 770 A (HAYES ROBERT A [US] ET AL) 16 July 1985 (1985-07-16) the whole document ----- -/-	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 May 2016	Date of mailing of the international search report 13/05/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2016/054494

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 139 044 A1 (FIRESTONE TIRE & RUBBER CO [US]) 2 May 1985 (1985-05-02) the whole document -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/054494

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03066352	A1 14-08-2003	AT 327908 T		15-06-2006
		AU 2003206843 A1		02-09-2003
		DE 60305648 T2		16-05-2007
		EP 1474298 A1		10-11-2004
		US 2005049344 A1		03-03-2005
		WO 03066352 A1		14-08-2003
US 2004144464	A1 29-07-2004	NONE		
US 2010012241	A1 21-01-2010	NONE		
US 4529770	A 16-07-1985	NONE		
EP 0139044	A1 02-05-1985	CA 1210542 A		26-08-1986
		DE 3375796 D1		07-04-1988
		EP 0139044 A1		02-05-1985
		ES 8601277 A1		16-02-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054494

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. B60C1/00 C08K5/101 C08K5/14 C08K5/098
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B60C C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 03/066352 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; VASSEUR DIDIER [FR]) 14 août 2003 (2003-08-14) revendications 1-15 ----- US 2004/144464 A1 (RHYNE TIMOTHY B [US] ET AL) 29 juillet 2004 (2004-07-29) le document en entier ----- US 2010/012241 A1 (YANG XIAOFENG SHAW [US] ET AL) 21 janvier 2010 (2010-01-21) le document en entier ----- US 4 529 770 A (HAYES ROBERT A [US] ET AL) 16 juillet 1985 (1985-07-16) le document en entier ----- -/-	1-22 1-22 1-22 1-22

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 mai 2016	13/05/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Höfler, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054494

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 139 044 A1 (FIRESTONE TIRE & RUBBER CO [US]) 2 mai 1985 (1985-05-02) Le document en entier -----	1-22
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054494

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 03066352	A1 14-08-2003	AT 327908	T	15-06-2006
		AU 2003206843	A1	02-09-2003
		DE 60305648	T2	16-05-2007
		EP 1474298	A1	10-11-2004
		US 2005049344	A1	03-03-2005
		WO 03066352	A1	14-08-2003
US 2004144464	A1 29-07-2004	AUCUN		
US 2010012241	A1 21-01-2010	AUCUN		
US 4529770	A 16-07-1985	AUCUN		
EP 0139044	A1 02-05-1985	CA 1210542	A	26-08-1986
		DE 3375796	D1	07-04-1988
		EP 0139044	A1	02-05-1985
		ES 8601277	A1	16-02-1986